

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Determinación cualitativa y cuantitativa de fases
cristalinas usando métodos analíticos y
computacionales**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Juan Neil Mendoza Nolorbe

ASESOR

Elvira· L. Zeballos Velásquez

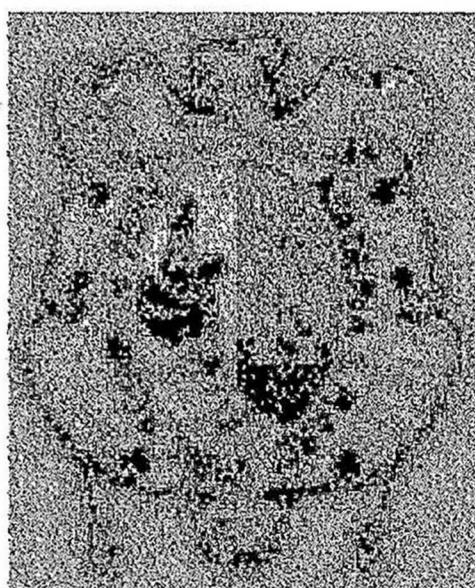
Lima - Perú

1998

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

ESCUELA ACADEMICO PROFESIONAL DE FISICA



**DETERMINACION CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE FASES
CRISTALINAS USANDO METODOS ANALITICOS Y
COMPUTACIONALES**

JUAN NEIL MENDOZA NOLORBE

**Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Físicas de la
UNMSM para optar el Título Profesional de Licenciado en
Física**

LIMA-PERU

1998

Agradezco por la paciente guía y asesoramiento en la elaboración del presente trabajo a la Dra. Elvira L. Zeballos Velásquez por su dedicación y apoyo para la culminación de esta Tesis. También aquellos que de alguna manera contribuyeron en el desarrollo de la misma.

**Esta Tesis está dedicada
a Karina y Erwin.**

INDICE

INTRODUCCION

Capítulo I

Análisis de fases cristalinas por Difracción de Rayos -X

1.1 Generalidades.

1.2 Factores que influyen en la intensidad de las reflexiones

Capítulo II

Determinación Cualitativa y Cuantitativa de fases cristalinas en muestras multifásicas .

2.1 Introducción.

2.2 Métodos Analíticos.

2.2.1 Método Hanawalt .

2.2.2 Método de Patrón Interno.

2.2.3 Método de Patrón Externo.

2.3 Métodos Computacionales

2.3.1 Programa Mixprof.

2.3.2 Programa Rietveld.

Capítulo III

Medidas de Difracción de Rayos-X

3.1 Condiciones Experimentales.

3.2 Difractogramas de muestras en polvo.

Capítulo IV

Aplicación de los Métodos

4.1 Aplicación del Método Hanawalt.

4.2 Aplicación del Programa Mixprof.

4.3 Aplicación del Método de Patrón Externo.

4.3.1 Programa para el cálculo de las Intensidades de Referencia.

4.4 Aplicación del Programa Rietveld.

Conclusiones

Apéndice

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Bibliografía

INTRODUCCION

La identificación de fases en mezclas así como la determinación de su concentración usando la técnica de Difracción de Rayos-X están basadas en el siguiente criterio: el diagrama de difracción producido por una sustancia cristalina es característico de esa sustancia e indica el estado de la combinación química de los elementos del material; es decir, cada sustancia en una mezcla produce su difractograma independientemente de los otros componentes.

En el presente trabajo, aplicando el criterio anterior, son usados métodos analíticos y programas de simulación de la reflectividad y de refinamiento de la estructura cristalina con el propósito de identificar los componentes de muestras multifásicas y determinar sus concentraciones. Este proceso cualitativo y cuantitativo es realizado a partir del análisis y evaluación del registro de la reflectividad obtenido por la técnica de Difracción de Rayos-X, usando difractómetro convencional de geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ).

Varios métodos analíticos destinados a la *determinación de las concentraciones* de fases en mezclas pueden ser aplicados. Los métodos existentes para analizar mezclas cuantitativamente están basados esencialmente en la comparación de intensidades de picos en los diagramas de difracción. Es también nuestro propósito realizar este tipo de determinación aplicando básicamente dos métodos: el Método de Patrón Externo y el Método Rietveld. Para la aplicación del método de patrón externo elaboramos un programa en lenguaje Turbo Pascal que calcula los diversos parámetros que influyen en la intensidad de las reflexiones y que son usados para el cálculo de la concentración de las fases. También son aplicados programas de alta eficiencia basados en el Método Rietveld tanto para identificar las fases como para determinar sus concentraciones a partir de un proceso de refinamiento de la estructura cristalina.

La presentación del trabajo sigue el siguiente esquema:

En el Capítulo I tratamos sobre el análisis de fases cristalinas en muestras multifásicas a partir de la teoría de Difracción de Rayos- X por el Método de Polvo, incluyendo una discusión de los factores que afectan las intensidades de las reflexiones.

En el Capítulo II son abordados los aspectos teóricos y descriptivos de los métodos analíticos y computacionales que aplicamos para la determinación cualitativa y cuantitativa de las fases.

El Capítulo III presenta las medidas experimentales de difracción de rayos-X de las muestras investigadas.

En el Capítulo IV nos ocupamos de la aplicación de los métodos analíticos y computacionales usados en el presente trabajo y presentamos una descripción del programa que calcula los parámetros para la determinación de las concentraciones. Mostramos los resultados obtenidos para las diferentes muestras, los cuales son discutidos y evaluados en cada caso. Las conclusiones derivadas de esta discusión son presentadas al final del Capítulo.

Finalmente, en el Apéndice presentamos valores correspondientes a los factores de multiplicidad usados en este análisis.

CAPITULO I

Análisis de Fases Cristalinas por Difracción de Rayos-X

1.1 Generalidades.

La probabilidad de obtener un haz difractado al irradiar un cristal con rayos-X monocromático es en general muy baja. Por lo tanto, para obtener un número razonable de haces será necesario variar de alguna manera sistemática la orientación del cristal o la longitud de onda del haz incidente. Este hecho proviene directamente de la Ley de Bragg dada por la relación

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (1.1)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar de dos planos ($h k l$) en una red cristalina, λ es la longitud de onda de los rayos-X y θ_{hkl} es el ángulo que forma el haz incidente con el plano ($h k l$).

Teniendo en cuenta esto, uno de los métodos más usados para el análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas cristalinas por difracción de rayos-X es el Método de Polvo. Este método usa una muestra compuesta por un gran número de diminutos cristales (polvo cristalino) de tamaño próximo a los 20μ orientados al azar, sobre la cual incide un haz monocromático de rayos-X de longitud de onda λ . La difracción ocurrirá cuando las orientaciones de varios de estos cristalitos posibiliten que una familia particular de planos reticulares ($h k l$) forme un ángulo θ con el haz incidente satisfaciendo la condición de Bragg (Ec.1.1).

Existen varias técnicas para la obtención de un diagrama de polvo; éste puede ser obtenido usando la Cámara de Debye Scherrer o la Cámara de Laue. Sin embargo, entre las más usadas está la que usa el difractómetro, equipo que permite el registro electrónico de los haces difractados por una muestra cristalina en polvo al irradiarla con un haz de rayos-X monocromático.

Los métodos fotográficos permiten determinar una serie de parámetros estructurales de la muestra, (distancias interplanares, parámetros de red, etc.) a partir de la posición angular de las líneas de difracción sin tener en cuenta sus intensidades relativas. Pero el conocimiento de las intensidades de los máximos de difracción proporciona mayor información acerca de una variedad de propiedades estructurales, desde las más sencillas hasta la determinación de estructuras muy complejas.

El difractómetro es un dispositivo diseñado especialmente para analizar la distribución de las intensidades difractadas por la muestra en función del ángulo de difusión 2θ . Los haces difractados son analizados a través de una estrecha ranura de definición por un contador (Geiger-Muller, proporcional o de centelleo). Los pulsos producidos son convenientemente amplificados por un circuito electrónico y se registran finalmente en un escalímetro digital o en registrador gráfico. Para el presente trabajo hemos usado un difractómetro convencional con geometría Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) con un sistema de adquisición de datos computarizado.

1.1.2. Factores que influyen en la Intensidad de las reflexiones

Entre los factores más importantes que afectan las intensidades de los picos de difracción en un difractograma en polvo están los siguientes:

Factor de Estructura,

Factor de Multiplicidad,

Factor de Lorentz - Polarización,

Factor de Temperatura,

Factor de Absorción,

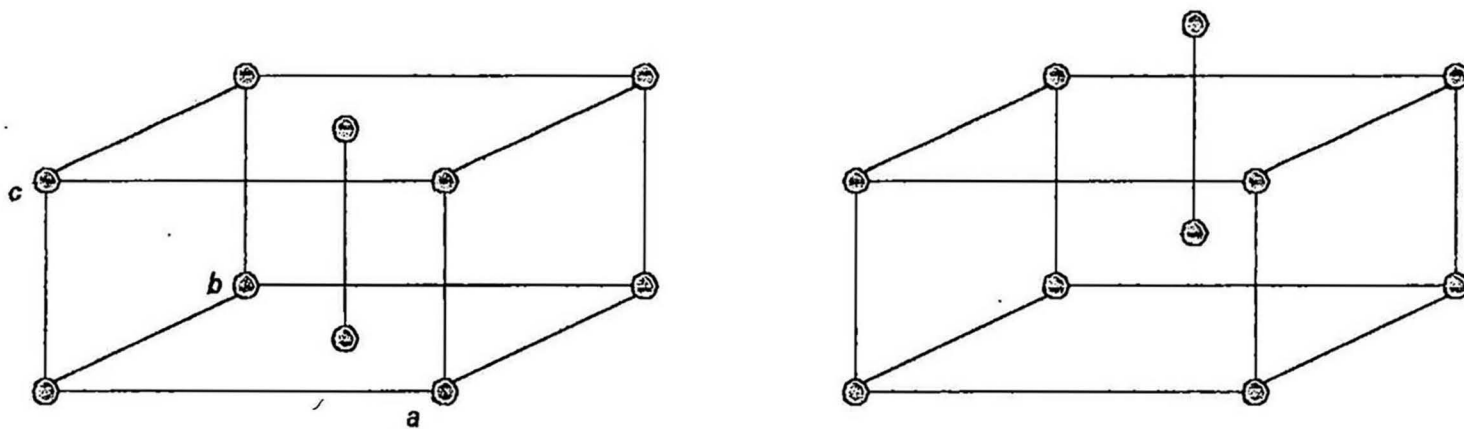
1.2.1 Factor de Estructura.

Las posiciones de los átomos en la celda unitaria afectan las intensidades, pero no las direcciones de los rayos reflejados, esto puede ser visualizado al considerar las dos estructuras mostradas en la Fig.1.1; ambas estructuras son ortorrómbicas con dos átomos de la misma clase por celda unitaria, con la diferencia que la primera a la izquierda es de base centrada y la segunda de la derecha es de cuerpo centrado, cada una es derivable de la otra por un desplazamiento de $\frac{1}{2}c$.

Consideremos las reflexiones de los planos (001), las cuales son mostradas en el perfil de la Fig.1.2. Para la red de base centrada mostrada en la Fig.1.2.(a), supongamos que la Ley de Bragg es satisfecha para los valores particulares de λ y θ empleados. Esto significa que la diferencia de trayectoria ABC entre los rayos 1' y 2' es una longitud de onda o múltiplo de ella, entonces los rayos 1' y 2' están en fase y la difracción ocurre en la dirección mostrada. Similarmente, en la red de cuerpo centrado mostrado en la Fig.1.2.(b), los rayos 1' y 2' están en fase, pero en este caso existe otro plano de átomos a medio camino entre los planos (001), donde la diferencia de trayectorias de los rayos 1' y 3' es DEF , que es justamente la mitad de ABC , es decir, media longitud de onda, por lo tanto, los rayos 1' y 3' se anulan. Similarmente, el rayo 4' del siguiente plano (no mostrado) se anula con el rayo 2' y así sucesivamente por todo el cristal. En consecuencia no hay reflexión del plano (001) en la red de cuerpo centrado, mientras que en la de base centrada esta reflexión sí esta presente.

Este ejemplo muestra como un simple arreglo de los átomos en una celda unitaria puede eliminar una reflexión completamente, de tal manera que la simetría de una celda puede ser estimada, en principio, por la inspección del tipo de reflexiones ausentes. Formular una relación exacta entre las posiciones atómicas y la intensidad es un problema complejo debido a la cantidad y tipo de

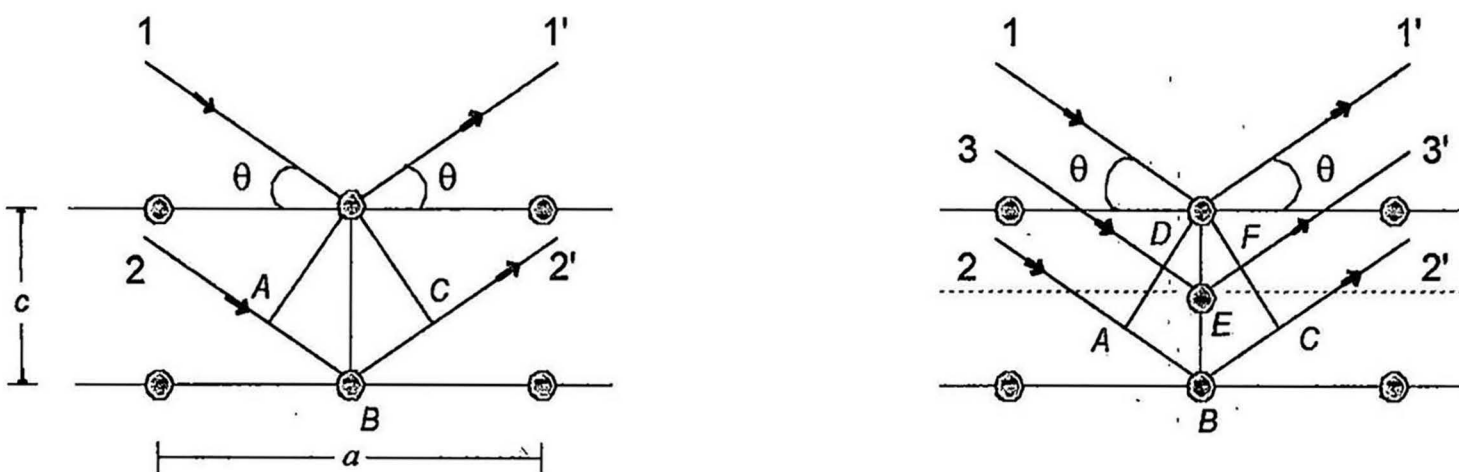
variables involucradas. Esta relación es establecida a partir de la evaluación del efecto de los rayos-X dispersados por un solo electrón, por un átomo y por el conjunto de átomos de la celda unitaria, que brevemente presentamos a continuación.



(a)
Cara Centrada

(b)
Cuerpo centrado.

Fig.1.1 Celdas unitarias ortorrómbicas



(a)
cara centrada

(b)
cuerpo centrado.

Fig. 1.2 Difracción de los planos (001) de las redes ortorrómbicas.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas caracterizadas por un campo eléctrico cuya intensidad varía sinusoidalmente con el tiempo en cualquier punto de éste. Además un campo eléctrico ejerce una fuerza sobre una partícula cargada, tal como un electrón, entonces, el campo eléctrico oscilante de los rayos-x pondrá a un electrón en movimiento oscilatorio alrededor de su posición media, acelerándolo y desacelerándolo en forma continua y un electrón acelerado ó desacelerado emitirá una onda electromagnética. En este sentido se dice que un electrón dispersa los rayos-X, el rayo dispersado es simplemente el rayo irradiado por un electrón bajo la acción de un rayo incidente. El rayo dispersado tiene la misma frecuencia y longitud de onda que el rayo incidente, por lo tanto se dice que son coherentes, y habrá una relación entre la fase del rayo dispersado y el rayo incidente que lo produce. Aunque los rayos-X son dispersados en todas las direcciones por un electrón, su intensidad depende del ángulo de dispersión (α), de la intensidad del rayo incidente (I_0), la carga (e) y masa (m) del electrón y la distancia r del electrón al punto de medida, como puede ser visualizado en la siguiente ecuación :

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2 r^2} \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (1.2)$$

donde, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ m kg. C}^{-2}$ (Permeabilidad Magnética), $K = \text{constante}$ y α es el ángulo entre la dirección de dispersión y la dirección de aceleración del electrón (ángulo de dispersión) [1].

Cuando los rayos-X encuentran un átomo, cada electrón de éste dispersa parte de la radiación de acuerdo con la ecuación de Thompson y es de esperar que el núcleo tome parte en esta dispersión ya que también está cargado y puede ser capaz de oscilar bajo la influencia del rayo incidente. Sin embargo, el núcleo tiene una masa relativamente mucho más grande que un electrón, por lo tanto, su

oscilación no será muy apreciable. El efecto neto es que la dispersión coherente por un átomo sólo se debe a los electrones que están contenidos en éste.

La onda dispersada por un solo átomo es simplemente la suma de las ondas dispersadas por cada uno de los electrones que lo componen. Así, si la dirección de dispersión es ($2\theta = 0$), entonces las ondas dispersadas por todos los electrones del átomo están en fase y la amplitud de las ondas dispersadas pueden ser sumadas directamente. Sea un átomo de número atómico Z (es decir un átomo neutro que contienen Z electrones) dispersará una onda cuya amplitud es Z veces la amplitud de una onda dispersada por un solo electrón .

El *factor de dispersión atómica* f es usado para describir la “eficiencia” de dispersión de un átomo en una dirección dada; está definido como una razón de amplitudes

$$f = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

Este factor también depende de la longitud de onda del rayo incidente, el cálculo de f implica el $\text{sen}\theta$ en lugar de θ , de tal manera que el efecto neto es que f decrece a medida que la cantidad $(\text{sen}\theta)/\lambda$ crece.

El factor de dispersión es a veces llamado el *factor de forma* porque éste depende de la forma como el electrón está distribuido alrededor del núcleo. Matemáticamente, la relación del factor de dispersión atómica con la distribución electrónica de un átomo es expresada por la fórmula:

$$f = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\text{sen} kr}{kr} dr$$

donde $k = 4 \pi(\sin\theta)/\lambda$, y λ es la longitud de onda de los rayos-X [2].

Según la teoría clásica, $U(r)dr$ es interpretada como la probabilidad de encontrar un electrón entre r y $r + dr$, desde el centro del átomo esférico. Una interpretación más satisfactoria está basada en la mecánica cuántica, donde $U(r)dr$ es la densidad de materia electrónica dispersante entre el radio r y $r + dr$. Los valores de f para los diferentes átomos pueden ser encontrados en la literatura [3].

Finalmente, consideremos todos los átomos que conforman el cristal. Como los átomos en un cristal tienen un arreglo periódico en el espacio, la radiación dispersada está ahora limitada a una cierta dirección definida y puede ser referida como un conjunto de rayos difractados. Las direcciones de estos rayos están determinadas por la Ley de Bragg dada por la Ec.1.1. Si la Ley de Bragg no es satisfecha, no habrá rayos difractados, ésta sólo puede ser satisfecha por un cierto conjunto de planos atómicos, como fué mostrado anteriormente.

La amplitud de cada onda está dada en función del factor de dispersión f del átomo dispersante y la fase está dada en términos de la reflexión ($h k l$) y las coordenadas atómicas ($u v w$); podemos expresar cualquier onda dispersada en su forma exponencial compleja

$$Ae^{i\phi} = f e^{2\pi i (hu + kv + lw)} \quad (1.3)$$

donde A es la amplitud de la onda y está dada por el factor de forma f y ϕ es el ángulo de fase. La intensidad del haz difractado por la celda unitaria está dada en función del *factor de estructura* (F). Si una celda tuviera 1,2,3,...,N átomos con coordenadas fraccionarias, $u_1v_1w_1$, $u_2v_2w_2$, $u_3v_3w_3$... y factores de dispersión f_1 , f_2 , f_3 ..., el factor de estructura para la reflexión $h k l$ está dado por la expresión:

$$F = f_1 e^{2\pi i (h u_1 + k v_1 + l w_1)} + f_2 e^{2\pi i (h u_2 + k v_2 + l w_2)} + \dots + f_n e^{2\pi i (h u_n + k v_n + l w_n)}$$

es decir,

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (h u_j + k v_j + l w_j)} \quad (1.4)$$

F es un número complejo, éste expresa tanto la amplitud como la fase de la onda resultante; su valor absoluto $|F|$ está definido como la razón de amplitudes :

$$F = \frac{\text{Amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de una celda unitaria}}{\text{Amplitud de la onda dispersada por un solo electrón}}$$

La intensidad del haz difractado por todos los átomos de una celda unitaria en una dirección predicha por la Ley de Bragg es proporcional al valor de $|F|^2$, que es obtenido multiplicando la expresión dada para F en la Ec.1.4, por su conjugada compleja. La Ec.1.4 es de mucha importancia porque permite el cálculo de las intensidades de cualquier reflexión $h k l$ conociendo las posiciones atómicas.

1.2.2 Factor de Multiplicidad

El *factor de multiplicidad* p está definido como el número de planos que tienen igual distancia interplanar y que contribuyen a la misma reflexión. Así, por ejemplo, el factor de multiplicidad para los planos $\{100\}$ de un cristal cúbico es 6 y para los planos $\{111\}$ es 8.

Los valores de p dependen del sistema cristalino: en un cristal tetragonal, los planos (100) y (001) no tienen las mismas distancias, por lo tanto el valor de p para {100} es reducido a 4 y el valor para los planos {001} a 2. Los valores del factor de multiplicidad como una función de $h k l$ y del sistema cristalino son dadas en el Apéndice.

1.2.3 Factor de Lorentz-Polarización

Ciertos factores trigonométricos influyen en la intensidad del rayo difractado. La radiación característica de un tubo de rayos-X se considera no polarizada, pero después que ésta ha sido dispersada o difractada se polariza y la cantidad de polarización depende del ángulo en la que ésta es dispersada o difractada. La corrección de polarización es dada por el Factor de Polarización expresado por la relación:

$$\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (1.5)$$

El Factor de Lorentz, asociado con el desplazamiento angular del cristal durante la medida está dado por la relación :

$$\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (1.6)$$

Como ambas ecuaciones dependen de θ , es común combinarlas de tal forma de obtener la expresión :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (1.7)$$

conocida como el *Factor Lorentz -Polarización*.

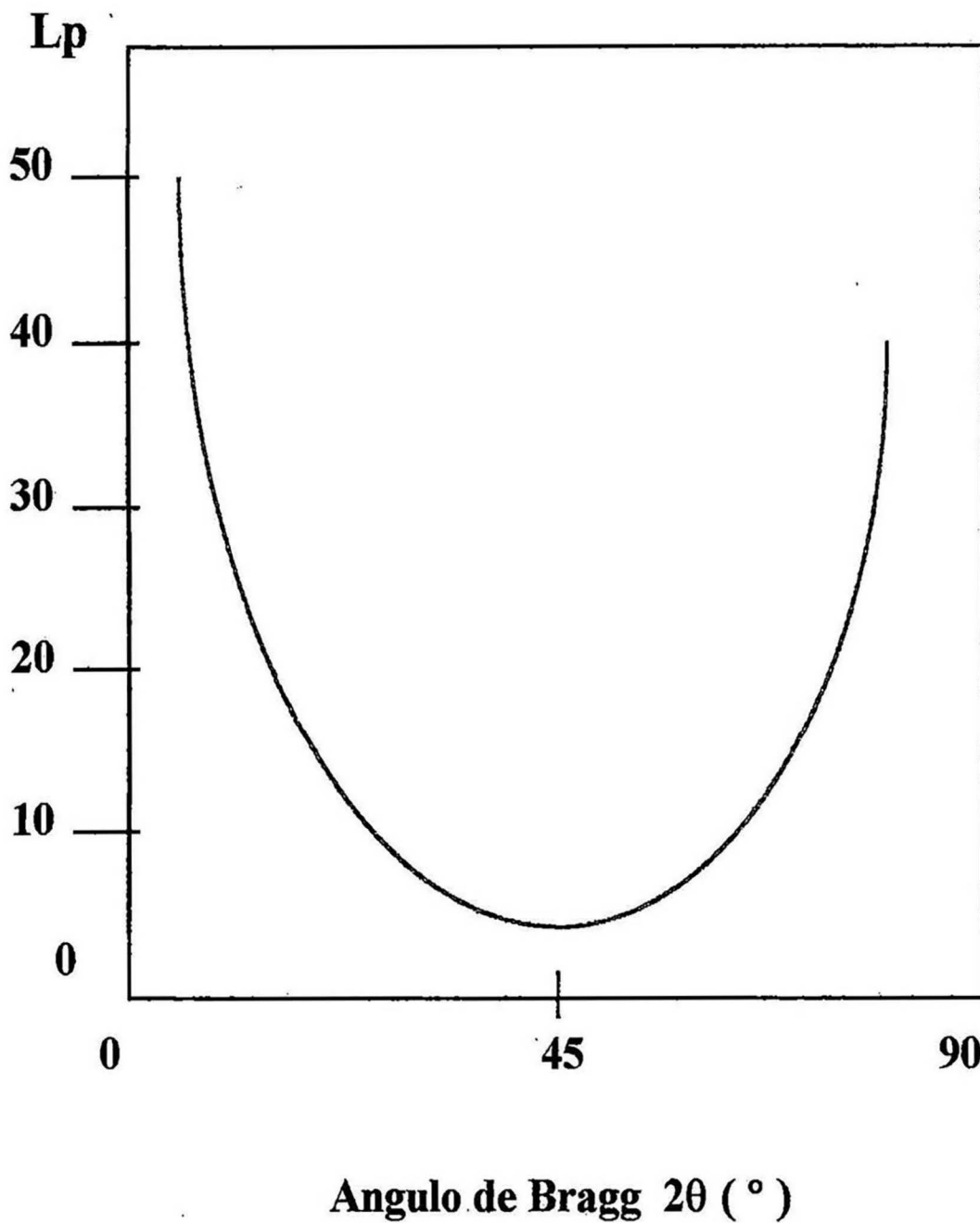


Fig.(1.3). Factor de Lorentz-Polarización L_p & 2θ

Como la mayoría de los efectos geométricos, este factor produce una disminución de la intensidad de las reflexiones en ángulos intermedios. La Fig.1.3 muestra el comportamiento del factor Lorentz - Polarización con el ángulo 2θ .

1.2.4 El Factor de Temperatura

Hasta ahora hemos considerado al cristal como una distribución de átomos fijos en una posición, pero realmente los átomos están en vibración térmica alrededor de su posición media. La amplitud de esta vibración aumenta a medida que la temperatura aumenta; en este proceso ocurren tres efectos importantes: la celda unitaria se expande, causando cambios en las distancias interplanares y, por

lo tanto, en la posición 2θ de las reflexiones; si la posición de una o más reflexiones son medidas como una función de la temperatura, el coeficiente de expansión térmico puede ser determinado por difracción de rayos-X; la intensidad de las reflexiones decrece mientras que la intensidad del background aumenta con la temperatura.

A temperatura ambiente las vibraciones térmicas causan un gran decrecimiento en las intensidades de las reflexiones producidas a ángulos grandes más que a ángulos pequeños. Para considerar este efecto introducimos el *Factor de Temperatura* e^{-2M} , donde M está dado por:

$$M = B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (B: \text{constante})$$

de tal modo que el valor del factor de temperatura decrece a medida que 2θ aumenta [2].

1.2.5 Factor de Absorción

Un cristal sometido a los rayos-X absorbe parte de la radiación incidente causando un decrecimiento en la intensidad de los rayos difractados; este efecto es expresado por el *Factor de Absorción* A y debe ser considerado en el cálculo de las intensidades. El cálculo de A depende de la geometría de la técnica de difracción empleada; en el caso del difractómetro, esta dependencia no existe. Es importante hacer notar que la absorción afecta en la misma medida al conjunto de las reflexiones del perfil de difracción, por lo tanto no influye en el cálculo de las intensidades relativas.

CAPITULO II

Determinación Cualitativa y Cuantitativa de Fases Cristalinas en Muestras Multifásicas

2.1 Introducción

Las aplicaciones de técnicas de rutina para la identificación de materiales policristalinos data desde 1938 cuando los trabajos pioneros de Hanawalt, Rinn y Frevel fueron publicados[1]. La simplicidad y ventaja del método de polvo para análisis químico de materiales cristalinos fueron sugeridos por Hull quien enfatizó lo siguiente: (1) los patrones de difracción de polvo son característicos de una sustancia, (2) cada sustancia en una mezcla produce su propio patrón independientemente de los otros, (3) los patrones de difracción indican el estado de combinación química de los elementos en el material, (4) sólo una pequeña cantidad de muestra es requerida y (5) el método es capaz de desarrollar un análisis cuantitativo.

En la actualidad se cuenta con un archivo de patrones estándar de referencia recopilada por el Joint Committee of The American Society for Testing Materials (ASTM) [4] y la American Society for X-ray and Electron Diffraction. Esta es conocida ahora como Powder Diffraction File (PDF), los archivos contienen fichas de los compuestos y cada una de ellas está organizada de acuerdo al esquema de Hanawalt.

Existen diversos métodos para la determinación cuantitativa de fases cristalinas; sea que se conozca o no las fases presentes en el patrón de difracción. La intensidad de cada componente en el patrón es proporcional a la cantidad presente de éste (excepto por una corrección de absorción) de tal manera que un análisis cuantitativo para varias fases de un patrón puede llevarse a cabo. Usando métodos analíticos, como el Método de Patrón Externo, o computacionales, como el Método de Rietveld, podemos establecer el porcentaje en peso de cada fase presente. Trabajos de determinación cuantitativa de fases por el Método de Patrón Externo para materiales superconductores han mostrado la eficacia de este método [5]. Los métodos computacionales ofrecen mejores ventajas en tiempo y resolución, lo cual podremos comprobar en este trabajo

usando tanto métodos analíticos como computacionales para la determinación de fases en muestras multifásicas.

2.2. Métodos Analíticos.

2.2.1 Método de Hanawalt

El método de Hanawalt fué originalmente creado para la técnica fotográfica de patrones de polvo, pero luego fué adaptado a la técnica difractométrica. El esquema original de Hanawalt, Rinn y Frevel (HRF), clasifica los datos para cada patrón en base a las tres líneas más intensas de difracción. El archivo contiene para cada patrón las distancias interplanares de cada uno de los picos y sus respectivas intensidades relativas a la línea más intensa normalizada a 100. Un material puede ser tentativamente identificado encontrando en el archivo un compuesto cuyas tres reflexiones más intensas coincidan en distancias interplanares e intensidades relativas con las tres reflexiones más intensas del patrón desconocido. Al final la identificación puede ser inequívocamente establecida por una comparación sistemática de todas las reflexiones del patrón desconocido con el patrón estándar, las cuales deberán coincidir en distancia e intensidad. El uso de los datos como lo sugirieron HRF requirió de un índice (INDEX) como una ayuda para localizar los patrones estándares coincidentes, este INDEX [6] está editado en dos volúmenes, un índice para materiales inorgánicos y otro para materiales orgánicos. Cada volumen tiene un índice numérico y otro alfabético con los nombres y fórmulas de los compuestos. Además, el número de archivo y el número de ficha son incluidos para su búsqueda posterior en las fichas ASTM. Actualmente estos archivos están editados en discos compactos (CD-ROM) que agilizan substancialmente el proceso de búsqueda.

Como puede haberse notado, el método de Hanawalt se puede volver muy complicado cuando se trata de identificar los compuestos que se encuentran en un

patrón de difracción de un material que tiene muchas fases cristalinas, pues en éstos generalmente existen muchas líneas intensas y habrá que considerar todas las combinaciones posibles entre ellas, de tal manera que habrá una lista recopilada de compuestos potenciales que puedan estar presentes en el patrón, luego éstos pasarán por una selección hasta poder identificar todas las fases presentes en el patrón. Esta rutina puede tomar mucho tiempo dependiendo de la cantidad de fases presentes en el patrón de difracción. En la actualidad existen diversas alternativas computacionales para la identificación de materiales cristalinos, mucho más rápidas y precisas que hacen más eficiente este proceso, como veremos en la Sección 2.3.

2.2.2 Método de Patrón Interno

Este método, aplicado para la determinación cuantitativa de fases, está basado en el método convencional de Patrón Interno[7,2] y utiliza una ecuación de intensidad-concentración muy simple. Esta relación entre la intensidad y la concentración no es lineal, debido a que la intensidad de los rayos refractados depende de muchos factores, particularmente del coeficiente de absorción de la muestra.

Para encontrar la relación entre la intensidad difractada y la concentración debemos considerar la ecuación básica de la intensidad difractada por un material en polvo. La forma de esta ecuación depende de la clase de aparato usado, ya sea una cámara o un difractómetro. La expresión exacta de la intensidad difractada por un material en polvo de una sola fase en un difractómetro es

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left(\frac{1}{V^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (2.1)$$

donde

I = intensidad integrada por unidad de longitud de líneas de difracción ($J s^{-1} m^{-1}$)

I_0 = intensidad del haz incidente ($J s^{-1} m^{-2}$).

A = área de la sección transversal del haz incidente (m^2).

λ = longitud de onda del haz incidente (m).

r = radio del círculo en el difractómetro (m).

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-07} m Kg C^{-2}$. (Permisividad magnética en el vacío)

e = carga del electrón (C).

m = masa del electrón (Kg.).

V = volumen de la celda unitaria (m^3).

F = factor de estructura .

p = factor de multiplicidad.

θ = ángulo de Bragg.

e^{-2M} = factor de temperatura.

μ = coeficiente de absorción lineal (m^{-1}) .

Podemos simplificar la Ec.2.1 considerablemente para casos especiales[1]; supongamos que queremos analizar una mezcla de n fases. Entonces podemos concentrarnos en una línea en particular de la fase i y escribir la Ec.2.1 en términos de esa única fase del siguiente modo :

$$I_i = \frac{K_i C_i}{\mu_m} \quad (2.2)$$

donde

I_i = intensidad de la línea seleccionada de la fase A.

K_i = constante que depende de la geometría del difractómetro y de la naturaleza el componente i .

C_i = fracción de volumen de la fase i , (permite que las intensidades de las líneas de difracción de la fase i en la mezcla sea menor a las intensidades de las líneas de difracción de la fase pura i)

μ_m = coeficiente de absorción lineal de la mezcla .

Además, la fracción de volumen de la fase i , C_i , puede ser expresada en términos de la fracción en peso (W_i) y de la densidad (ρ_i) de cada una de las fases en la mezcla en la forma

$$C_i = \frac{V_i}{V_m} = \frac{\frac{m_i}{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} = \frac{\frac{W_i}{\rho_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\rho_i}} \quad (2.3)$$

donde (V_i), (ρ_i) y (m_i) son el volumen, la densidad y la masa del i -ésimo componente. Reemplazando la Ec.2.2 en la Ec.2.3 escribimos:

$$I_i = \frac{K_i}{\mu_m} \frac{W_i/\rho_i}{\sum_{i=1}^n W_i/\rho_i} \quad (2.4)$$

Si definimos $\mu_m^* = \mu_m \sum_{i=1}^n W_i/\rho_i$ como el coeficiente de absorción

másico de la mezcla, reemplazando en la Ec.2.4 tenemos:

$$I_i = K_i \frac{W_i/\rho_i}{\mu_m^*} \quad (2.5)$$

La constante K_i podría eliminarse si en lugar de calcular sólo I_i , midiéramos la razón I_i con la línea de referencia estándar I_i^0 del componente puro i :

$$\frac{I_i}{I_i^0} = \frac{K_i \frac{W_i/\rho_i}{\mu_m^*}}{K_i \frac{1/\rho_i}{\mu_i^*}}$$

$$\frac{I_i}{I_i^0} = W_i \frac{\mu_i^*}{\mu_m^*} \quad (2.6)$$

Los parámetros μ_i^* y μ_m^* en la Ec.2.6 representan el "efecto de absorción" que complica el análisis de difracción de rayos-X, ya que los coeficientes de absorción másico (μ_i^*) de los componentes puros no han sido medidos exactamente. La mejor manera de resolver este problema es hacer que los factores de absorción másico (μ_i^*) no intervengan en la ecuación Ec.2.6 de Intensidad-Concentración. Para ello es necesario un patrón interno que será añadido a la muestra de n componentes en una fracción en peso conocida. Sea W_p y W_o la fracción en peso del patrón interno y de la muestra original respectivamente, entonces tendremos:

$$W_p + W_o = W_p + \sum_{i=1}^n W_i = 1 \quad (2.7)$$

De la Ec.2.6 tenemos :

$$\frac{I_i}{I_i^0} = W_i \frac{\mu_i^*}{\mu_m^*}$$

$$\frac{I_p}{I_p^0} = W_p \frac{\mu_p^*}{\mu_m^*}$$

de donde se obtiene :

$$\left(\frac{I_i}{I_p}\right) \left(\frac{I_p^0}{I_i^0}\right) = \left(\frac{W_i}{W_p}\right) \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_p^*}\right) \quad (2.8)$$

Los valores individuales de I_p^0 (intensidad de la reflexión más fuerte del patrón interno) y I_i^0 son dependientes de las posiciones atómicas y de sus respectivas estructuras cristalinas. Sin embargo, la razón $\left(\frac{I_p^0}{I_i^0}\right)$ puede ser obtenida del modo como describimos seguidamente:

Consideremos una muestra binaria de un componente i y el Corundum c con una razón en peso 50/50. De la Ec.2.8 tenemos:

$$\left(\frac{I_i}{I_c}\right) \left(\frac{I_c^0}{I_i^0}\right) = \left(\frac{50}{50}\right) \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_c^*}\right) \quad (2.9)$$

para mayor simplicidad denotamos por k_i , a la razón de intensidad $\left(\frac{I_i}{I_c}\right)$ conocida como "Intensidad de referencia", de tal manera que la Ec.2.9 quede expresada como:

$$\left(\frac{I_C^0}{I_i^0}\right) = \left(\frac{1}{k_i}\right) \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_C^*}\right) \quad (2.10)$$

Similarmente para el caso del patrón y el Corundum:

$$\left(\frac{I_C^0}{I_P^0}\right) = \left(\frac{1}{k_P}\right) \left(\frac{\mu_P^*}{\mu_C^*}\right) \quad (2.11)$$

donde I_P^0 , I_i^0 y I_C^0 son las intensidades de las líneas más fuertes de los difractogramas de los materiales puros y son constantes para un mismo difractómetro. Dividiendo la Ec.2.10 por la Ec.2.11 obtenemos:

$$\left(\frac{I_P^0}{I_i^0}\right) = \left(\frac{k_P}{k_i}\right) \left(\frac{\mu_i^*}{\mu_P^*}\right) \quad (2.12)$$

Sustituyendo la Ec.2.12 en la Ec.2.8 tenemos:

$$\left(\frac{I_i}{I_P}\right) \left(\frac{k_P}{k_i}\right) = \left(\frac{W_i}{W_P}\right) \quad (2.13)$$

de donde

$$W_i = W_P \left(\frac{k_P}{k_i}\right) \left(\frac{I_i}{I_P}\right) \quad (2.14)$$

relación que da la concentración de cada componente de la mezcla, independientemente del coeficiente de absorción y donde el patrón puede ser cualquier compuesto que no esté contenido en dicha mezcla.

Generalmente el Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es tomado como patrón interno debido a su alta pureza, estabilidad y tamaño de grano ($<1\mu$) que evita la orientación preferencial; siendo así tendremos $k_p = k_c = 1$, donde los subíndices p y c se refieren al patrón interno y al Corundum, respectivamente. Por lo tanto, la Ec.2.14 queda expresado como:

$$W_i = \left(\frac{W_c}{k_i}\right) \left(\frac{I_i}{I_c}\right) \quad (2.15)$$

relación independiente del factor de absorción, que no sólo da información de la concentración de los componentes cristalinos sino que además informa de la presencia de material amorfo en la mezcla.

2.2.3 Método de Patrón Externo

Una extensión del resultado anterior para un sistema de n fases puede hacerse aplicando el "principio adiabático" en difracción de rayos-X [8], el cual establece que la relación intensidad-concentración entre cada fase de una mezcla se mantiene, independientemente de la incorporación o ausencia de otras fases. Considerando ésto, seguidamente presentamos un desarrollo teórico para la determinación cuantitativa de fases que incluye el concepto de "Intensidades de Referencia" expuesto en la sección anterior.

Para un sistema de n fases cristalinas, previamente identificadas, la relación 2.15 proporciona la expresión:

$$W_i = \left\{ \frac{k_i}{I_i} \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{k_j} \right\}^{-1} \quad (2.16)$$

considerando $\sum_{i=1}^n W_i = 1$ para todo el sistema [9]. Como puede notarse, la Ec.2.16

está expresada en función de las intensidades de referencia k_i , que son razones de intensidades relativas a un estándar no incluido en la mezcla; es por esto que dicha relación es conocida como "Ecuación de Patrón Externo".

Las razones de intensidades necesarias pueden ser derivados de resultados experimentales, preparando mezclas estándar. Alternativamente los valores de

$k_i = \left(\frac{I_i}{I_C}\right)$ incluidos en los archivos PDF, pueden ser usados.

A continuación realizaremos el cálculo teórico de k_i . Reformulando la Ec.2.1 en función de los factores presentados en la Sección 1.1.2 del Cap. I:

$$\frac{I^{abs}}{K} = \frac{p L_p |F|^2}{2\mu V^2} \quad (2.17)$$

donde

$$K = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r}\right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^4}{m^2}\right]$$

p es el factor de Multiplicidad,

L_p es el factor de Lorentz - Polarización.

$|F|$ es el módulo del Factor de Estructura y

$\frac{I^{abs}}{K}$ es la conversión de intensidad absoluta a escala relativa que llamaremos escala "absoluta/relativa".

Cuando la intensidad integrada máxima es normalizada a 100 y todas las demás son relativas a ésta, a las reflexiones se les atribuye intensidades relativas

(I^{rel}). El factor de escala γ es usado para convertir la intensidad relativa a la escala absoluta/relativa mediante la relación :

$$\frac{I^{abs}}{K} = \gamma I^{rel} \quad (2.18)$$

con

$$\gamma = \frac{p' L' p |F'|^2}{200 \mu V^2} \quad (2.19)$$

donde los parámetro del numerador corresponden a las reflexiones más intensas.

Usando la Ec.2.5 para una mezcla binaria podemos encontrar la razón entre las intensidades de las fases: $I_1 = K_1 \frac{W_1/\rho_1}{\mu_m}$; $I_2 = K_2 \frac{W_2/\rho_2}{\mu_m}$.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1 W_1 \rho_2}{K_2 W_2 \rho_1} \quad (2.20)$$

Para una fase pura $I_1 = \frac{K_1}{\mu_1}$ y transformando I_1 a la escala relativa por la Ec.2.18 tenemos $K_1 = K \mu_1 \gamma_1 I^{rel}_1$; similarmente para I_2 tenemos $K_2 = K \mu_2 \gamma_2 I^{rel}_2$ y sustituyendo K_1 y K_2 en la Ec.2.20 resulta:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{W_1 \rho_2 K \mu_1 \gamma_1 I^{rel}_1}{W_2 \rho_1 K \mu_2 \gamma_2 I^{rel}_2}$$

Particularmente, para $I^{rel}_1 = I^{rel}_2 = 100$, $W_1 = W_2 = 50$, considerando como fase 2 al Corundum, tenemos :

$$\frac{I_1}{I_C} = \frac{\rho_C}{\gamma_C \mu_C} \frac{\mu_1 \gamma_1}{\rho_1} \quad (2.21)$$

reemplazando la Ec.2.19 en la Ec.2.21 y generalizando para cualquier fase- i obtenemos:

$$k_i = \frac{I_i}{I_C} = \frac{\rho_C}{\gamma_C \mu_C} \frac{p L_p |F_T|^2}{200 \rho V^2} \quad (2.22)$$

relación que da las intensidades de referencia, sin incluir el coeficiente de absorción de la fase i . Notar que las constantes físicas ρ_C , γ_C , μ_C y ρ en la Ec.2.22 se refieren a las fases puras [10].

2.3 Métodos Computacionales .

Actualmente existen programas de computación sumamente eficaces para el análisis cualitativo de sistemas multifásicos que complementan o confirman los resultados obtenidos con métodos analíticos convencionales; estos métodos son particularmente útiles allí donde la rutina de identificación resulta muy laboriosa, como el caso de sistemas de muchas fases. En este trabajo usamos los programas **MIXPROF Y RIETVELD** para el proceso de identificación de fases así como para la determinación de sus concentraciones, seguidamente los describimos brevemente.

2.3.1 Programa Mixprof

El programa simula el perfil de difracción de mezclas de hasta ocho fases. Para la simulación, el programa procesa datos cristalográficos de cada fase tales como parámetros de red, sistema cristalino, grupo espacial, posiciones atómicas,

etc. Todos estos datos pueden ser encontrados en las Tablas Internacionales y en la literatura especializada [3,11].

Además del perfil de difracción, el programa calcula las intensidades relativas de cada una de las reflexiones, así como las distancias interplanares. Una buena simulación será lograda si los datos de entrada son de alta precisión, particularmente los relativos a las posiciones atómicas, que influyen en la intensidad de las reflexiones.

2.3.2 Programa Rietveld

El programa usa el método Rietveld [12] para el refinamiento de la estructura cristalina; refina los parámetros estructurales ingresados como datos de entrada [13,14].

A diferencia del programa anterior, el programa Rietveld admite una gran cantidad de parámetros que son procesados por iteraciones múltiples, dando como consecuencia resultados de alta precisión al final de las iteraciones. Estos resultados incluyen no sólo los parámetros ya refinados sino también el difractograma simulado, acompañado del ploteo de las diferencias entre los datos experimentales y los calculados por el programa. Su eficiencia es más evidente cuando se trata de simular perfiles de difracción de muestras multifásicas (ocho fases como máximo) y más aún en la determinación cuantitativa de éstas.

Como método, es el mejor formulado hasta ahora para el análisis cuantitativo de fases; la principal ventaja es que no solamente considera la línea más intensa de cada fase sino el conjunto de las reflexiones presentes en cada una de ellas.

Hill y C.J.Howard publicaron la primera demostración completa del análisis de fases cuantitativa con el método Rietveld para el caso de difracción

de neutrones (1987). Ellos establecieron una relación simple entre el factor de escala determinado por el refinamiento Rietveld para cada fase y su porcentaje en peso dentro de la muestra [13,14]:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_{j=1}^n [S_j(ZMV)_j]} \quad (2.23)$$

donde :

- W_i es la fracción en peso de la fase i
- S es el factor de escala de Rietveld
- Z es el número de moléculas por celda unitaria
- M es la masa molecular
- V es el volumen de la celda unitaria.

Para la determinación cualitativa y cuantitativa de nuestras muestras usamos los programas **DBWS (1992)** y **DBWS9411(1995)**, basados en este método, los cuales forman parte de una serie de versiones iniciadas en 1981. En la última versión el cálculo de las concentraciones de cada fase (proporcionado por C.O. Paiva-Santos [14]) usa la formulación de Hill Ec.2.23. Este cálculo se basa en los valores refinados de los factores de escala, parámetros de red, entre otros.

CAPITULO III

Medidas de Difracción de Rayos-X

3.1 Condiciones experimentales.

Las muestras multifásicas a estudiar fueron previamente pulverizadas por los métodos tradicionales. Para las medidas de difracción de rayos-X usamos dos difractómetros convencionales con geometría Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). El uso de más de un difractómetro fué por razones de disponibilidad.

Las medidas de las muestras A y B fueron hechas con un difractómetro de marca Rigaku, con medida por paso, bajo las siguientes condiciones de operación:

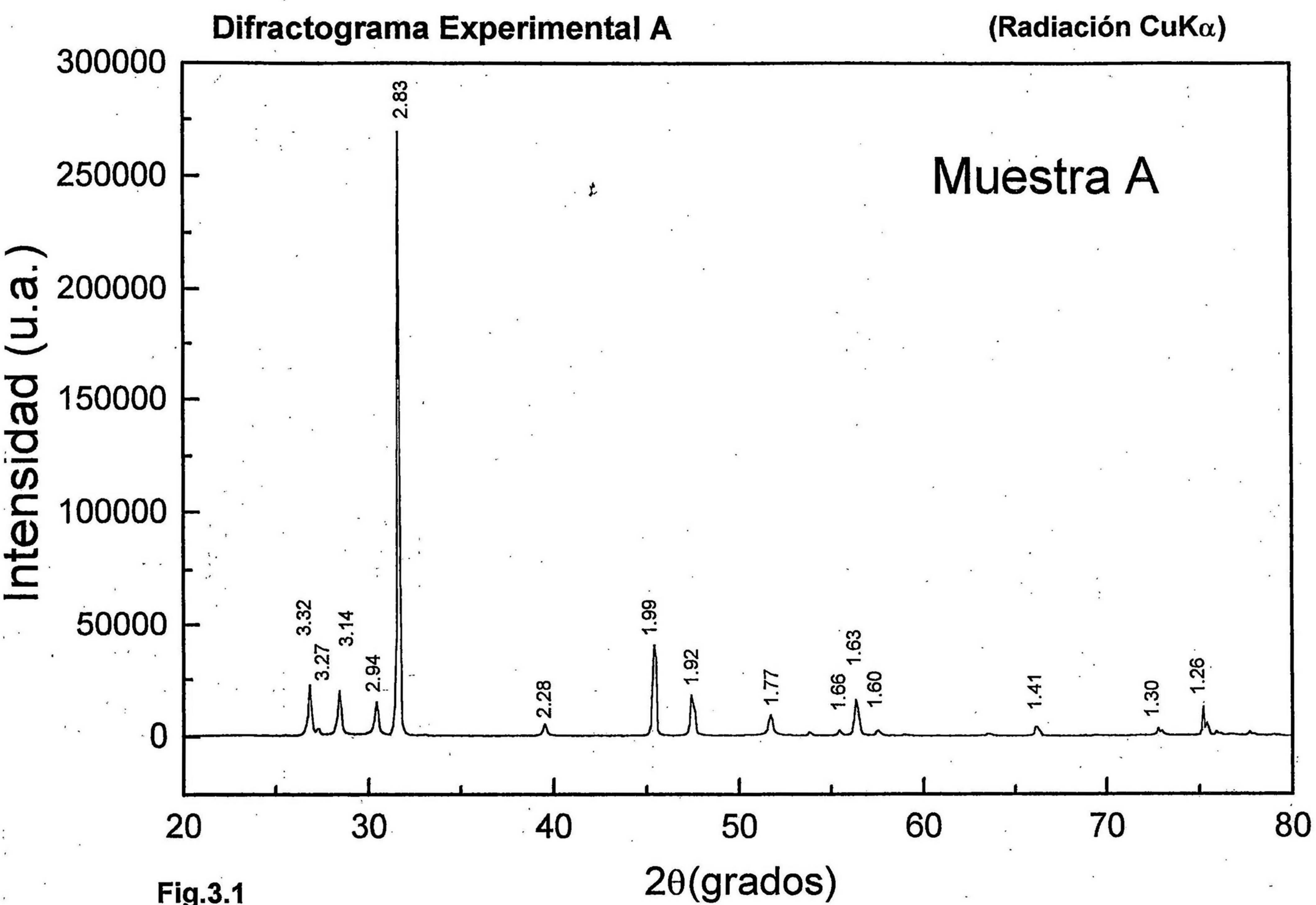
Tubo : Cobre.
 Filtro : Níquel.
 Voltaje : 40kV.
 Corriente : 30mA

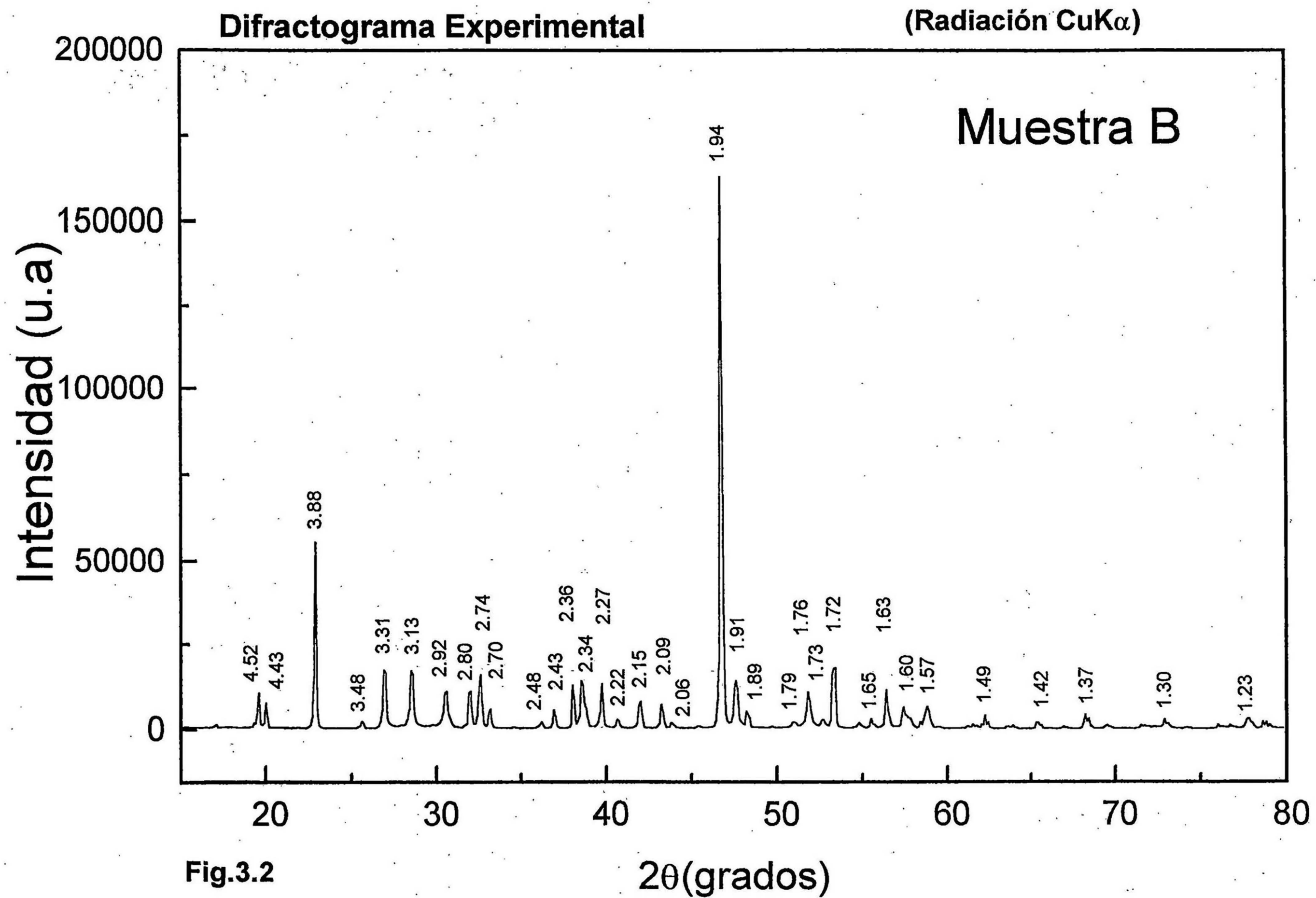
Las medidas de la muestra C fueron hechas con un difractómetro de marca TUR M62, con medida continua; las condiciones de operación fueron las siguientes :

Tubo : Cobalto.
 Filtro : Fierro.
 Voltaje : 30kV.
 Corriente : 20mA

3.2 Difractogramas de muestras en polvo.

Los difractogramas (A,B y C) obtenidos muestran el patrón de difracción de las respectivas muestras en función de la posición angular 2θ y la intensidad de reflexión. (Figs. 3.1-3.3). Las distancias interplanares son calculadas a partir de las posiciones angulares 2θ y aplicando la Ley de Bragg (Ec. 1.1).





Intensidad (u.a)

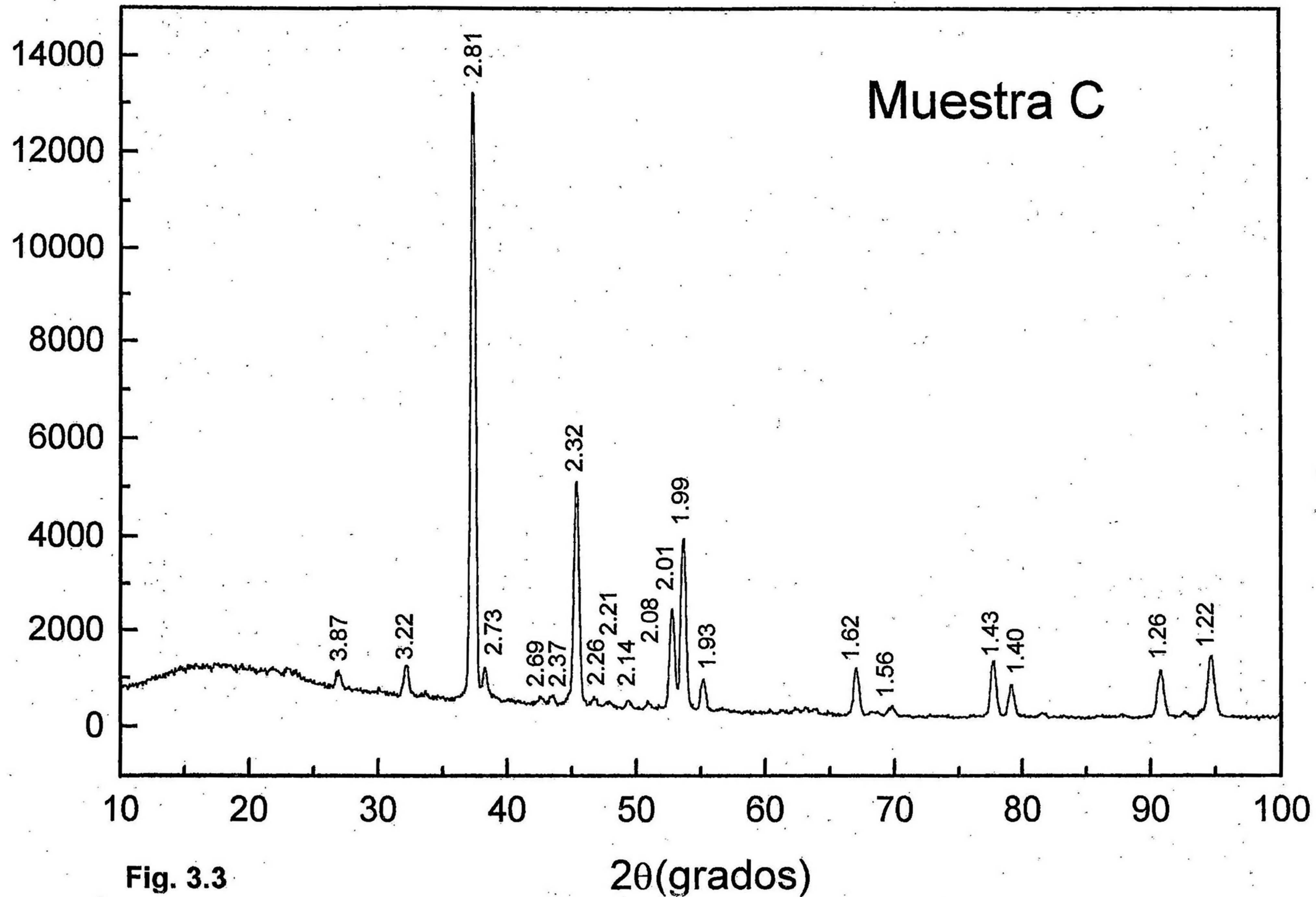


Fig. 3.3

Las Tablas 3.1-3.3 presentan un listado de las reflexiones en términos de sus posiciones angulares, distancias interplanares e intensidades correspondientes a cada una de los difractogramas.

Tabla 3.1 Reflexiones correspondientes al Difractograma A (Muestra A)

Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r	Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r
1	26.8	3.32	8	9	51.7	1.77	3
2	27.3	3.27	1	10	53.4	1.71	1
3	28.4	3.14	7	11	55.3	1.66	1
4	30.4	2.94	5	12	56.3	1.63	9
5	31.6	2.83	100	13	57.5	1.60	1
6	39.5	2.28	2	14	66.1	1.41	2
7	45.4	1.99	15	15	72.8	1.30	1
8	47.4	1.92	6	16	75.4	1.26	4

Tabla 3.2 Reflexiones correspondientes al Difractograma B (Muestra B)

Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r	Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r
1	19.6	4.52	6	18	43.2	2.09	4
2	20.0	4.43	5	19	43.9	2.06	2
3	22.9	3.88	34	20	46.7	1.94	100
4	25.6	3.48	3	21	47.5	1.91	9
5	26.9	3.31	10	22	48.2	1.89	3
6	28.5	3.13	10	23	51.0	1.79	1
7	30.5	2.92	7	24	51.8	1.76	6
8	31.9	2.80	7	25	52.7	1.73	1
9	32.6	2.74	10	26	53.3	1.72	11
10	33.2	2.70	3	27	55.6	1.65	1
11	36.2	2.48	1	28	56.4	1.63	7
12	36.9	2.43	3	29	57.4	1.60	4
13	38.0	2.36	8	30	58.8	1.57	4
14	38.5	2.34	8	31	62.2	1.49	2
15	39.7	2.27	8	32	65.7	1.42	2
16	40.6	2.22	2	33	68.4	1.37	3
17	42.0	2.15	5	34	72.7	1.30	2

Tabla 3.3 Reflexiones correspondientes al Difractograma C (Muestra C)

Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r	Pico	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I_r
1	26.86	3.87	8	11	50.86	2.08	1
2	32.13	3.22	9	12	52.73	2.01	18
3	37.26	2.81	100	13	53.46	1.99	30
4	38.20	2.73	9	14	55.18	1.93	8
5	43.15	2.69	1	15	67.00	1.62	9
6	44.52	2.37	1	16	69.80	1.56	3
7	45.26	2.32	38	17	77.70	1.43	10
8	46.66	2.26	1	18	79.20	1.40	7
9	47.86	2.21	1	19	90.70	1.26	9
10	49.32	2.14	1	20	94.70	1.22	11

CAPITULO IV

Aplicación de los Métodos

Revisando los difractogramas notamos que el difractograma B contiene picos que también están presentes en el difractograma A, pero con intensidades diferentes, de lo que deducimos que por lo menos una misma fase está presente en ambos difractogramas pero con diferente concentración. Considerando esta premisa procedemos a la aplicación de los métodos descritos en el Capítulo II.

4.1 Aplicación del Método Hanawalt

4.1.1 Difractograma A

Iniciamos el proceso trabajando con las reflexiones que pertenecen a la fase que supuestamente está presente en los dos primeros difractogramas. Haciendo la selección adecuada entre los picos más intensos de esta fase e inspeccionando el INDEX encontramos un conjunto de compuestos cuyas tres reflexiones más intensas tienen valores de la distancia interplanar y de la intensidad próximos a los del registro experimental:

Experim.	:	3.32	3.14	2.94	100	87	65
Al_2Se_3	:	3.34	3.14	2.96	80	80	100
PbOPbBr_2	:	3.32	3.15	2.91	100	95	87
NdAsO_6	:	3.33	3.13	2.94	55	100	70
ZnS	:	3.31	3.13	2.93	100	86	84

Ubicadas las fichas ASTM de estos compuestos comparamos cada reflexión de cada una de estas fichas con las reflexiones del material desconocido en términos de la distancia interplanar y de la intensidad. Como resultado de esta inspección, para la mayoría de estos materiales encontramos una serie de discrepancias entre varias reflexiones, con excepción de las correspondientes a las del Sulfuro de Zinc (ZnS), como muestra la Tabla 4.1, quedando así identificada la fase.

Tabla 4.1 Comparación de las reflexiones de una de las fases del Difractograma A con los datos de la ASTM del ZnS.

Datos Difractograma A		Datos ASTM (ZnS)	
d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
3.32	8 (100)	3.31	100
3.14	7 (87)	3.13	86
2.94	5 (62)	2.93	84
2.28	2 (25)	2.27	29
1.92	6 (75)	1.91	74
1.77	3 (37)	1.76	52
1.66	1 (12)	1.65	10
1.63	9*	1.63	45
1.60	1 (12)	1.60	12
1.56	<1	1.56	2
1.46	<1	1.46	5
1.41	2 (25)	1.41	1
1.30	1*	1.30	14
1.26	4 *	1.25	6

* Reflexiones compartidas con otras fases

Identificada la primera fase, repetimos el proceso para el resto de las reflexiones asumiendo que existen sólo dos fases en este difractograma. Luego de una secuencia de selecciones entre los picos más intensos, fué identificada una segunda fase correspondiente al Cloruro de Sodio (NaCl), como muestra la Tabla 4.2 donde se compara las reflexiones del Difractograma A con las de la ficha ASTM.

Tabla 4.2 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma A con los datos de la ASTM del NaCl.

Datos Difractograma A		Datos ASTM (NaCl)	
d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
3.27	1	3.26	13
2.83	100	2.82	100
1.99	15	1.99	55
1.70	1	1.70	2
1.63	9	1.63	15
1.41	2	1.41	6
1.30	1	1.29	1
1.26	4	1.26	11

No existiendo picos sin identificar, se puede afirmar que la muestra A ha sido identificada como una mezcla bifásica que contiene las fases cristalinas de NaCl y ZnS [15].

4.1.2 Difractograma B.

Siguiendo un proceso similar al caso anterior, logramos identificar la muestra B correspondiente a una mezcla que contiene las fases de Na₃AlF₆ (Tabla 4.3) y ZnS, esta última también presente en la muestra A, confirmando la premisa asumida inicialmente. De esta manera la muestra B queda completamente identificada.

Tabla 4.3 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma B con los datos de la ASTM del Na_3AlF_6

Datos Difractograma B		Datos ASTM (Na_3AlF_6)	
d(Å)	Ir(u.a.)	d(Å)	Ir(u.a.)
4.52	6	4.54	35
4.43	5	4.43	35
3.88	34	3.88	60
3.48	3	3.47	12
2.80	7	2.79	25
2.74	10	2.75	95
2.70	3	2.70	25
2.48	1	2.48	8
2.43	3	2.43	25
2.36	8	2.36	20
2.34	8	2.33	45
2.34	8	2.32	50
2.27	8	2.27	25
2.22	2	2.22	16
2.15	5	2.15	20
2.09	4	2.09	18
2.06	2	2.06	8
1.94	100	1.94	100
1.91	9	1.90	8
1.89	3	1.88	10
1.79	1	1.79	6
1.76	6	1.77	8
1.76	6	1.76	12
1.73	1	1.74	18
1.72	11	1.72	25
1.65	1	1.67	10
1.60	4	1.60	18
1.60	4	1.59	20

4.1.3 Difractograma C.

En este caso la aplicación del Método Hanawalt dio como resultado la presencia de tres fases en la muestra C, dos de las cuales (NaCl y Na_3AlF_6) también están presentes en la muestra A y B, respectivamente. La tercera fase presentó coincidencias con los datos de la ASTM correspondiente al Aluminio (Al), como muestra la Tabla 4.4 :

Tabla 4.4 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma C con los datos de la ASTM del Al.

Datos Difractograma C		Datos ASTM (Al)	
d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
2.32	38 (100)	2.34	100
2.01	18 (47)	2.02	47
1.43	10 (26)	1.43	22
1.22	11 (27)	1.22	24

De esta manera la muestra C queda completamente identificada como una mezcla trifásica que contiene las fases NaCl , Na_3AlF_6 y Al [15].

4.2 Aplicación del Programa Mixprof

Independientemente de la aplicación del método Hanawalt, el Programa Mixprof nos permite identificar las fases en una mezcla. Para esto obtenemos inicialmente la simulación del perfil de difracción de las fases individuales supuestamente presentes a partir de los datos cristalográficos encontrados en la literatura [3,11,16]. En la Tabla 4.5 presentamos los datos de las fases que, luego de varias pruebas, resultaron pertenecer a las muestras investigadas .

Tabla 4.5 Datos usados por Mixprof para simular los perfiles de difracción.

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parámetros de Red
NaCl	Cúbico	Fm3m	$a = b = c = 5,628$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Na ₃ AlF ₆	Monoclínico	P2 ₁ /c	$a = 5,40 \quad b = 5,60 \quad c = 7,78$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta = 90^\circ 11'$
ZnS	Hexagonal	P6 ₃ mc	$a = b = 3,820 \quad c = 6,260$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
Al	Cúbico	Fm3M	$a = b = c = 4.049$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

A continuación se muestra las simulaciones de los difractogramas experimentales (muestras A, B, C) obtenidas por el programa Mixprof (Figs.4.1-4.3). Cada simulación es comparada con el perfil de difracción experimental; como puede verse, estos resultados confirman los obtenidos con el método Hanawalt. En las Tablas 4.6-4.8 presentamos estos resultados.

Simulaciones similares, pero con un refinamiento de los parámetros estructurales en base al método Rietveld son presentados más adelante en la Sección 4.4. junto al cálculo de las concentraciones de las fases individuales .

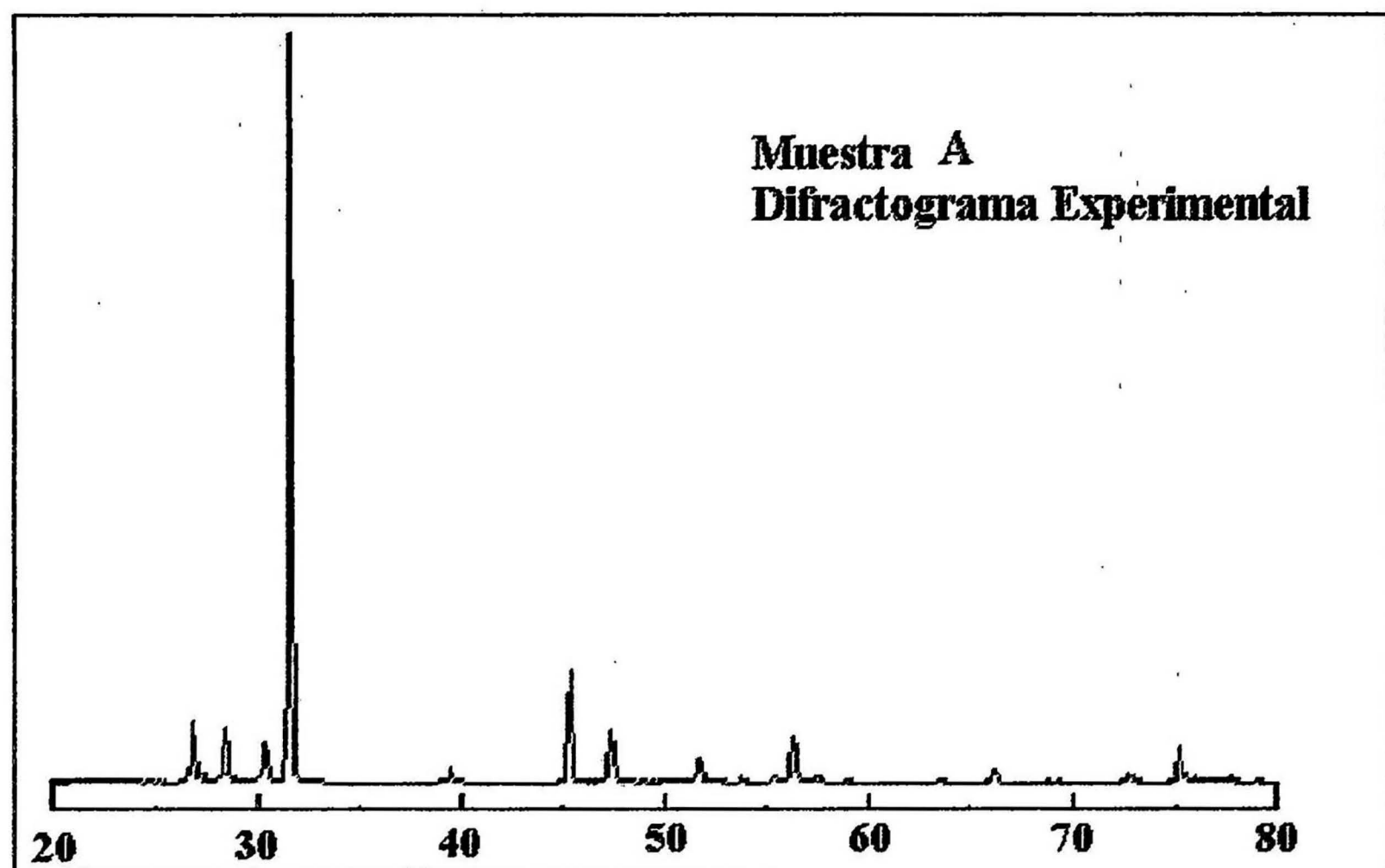
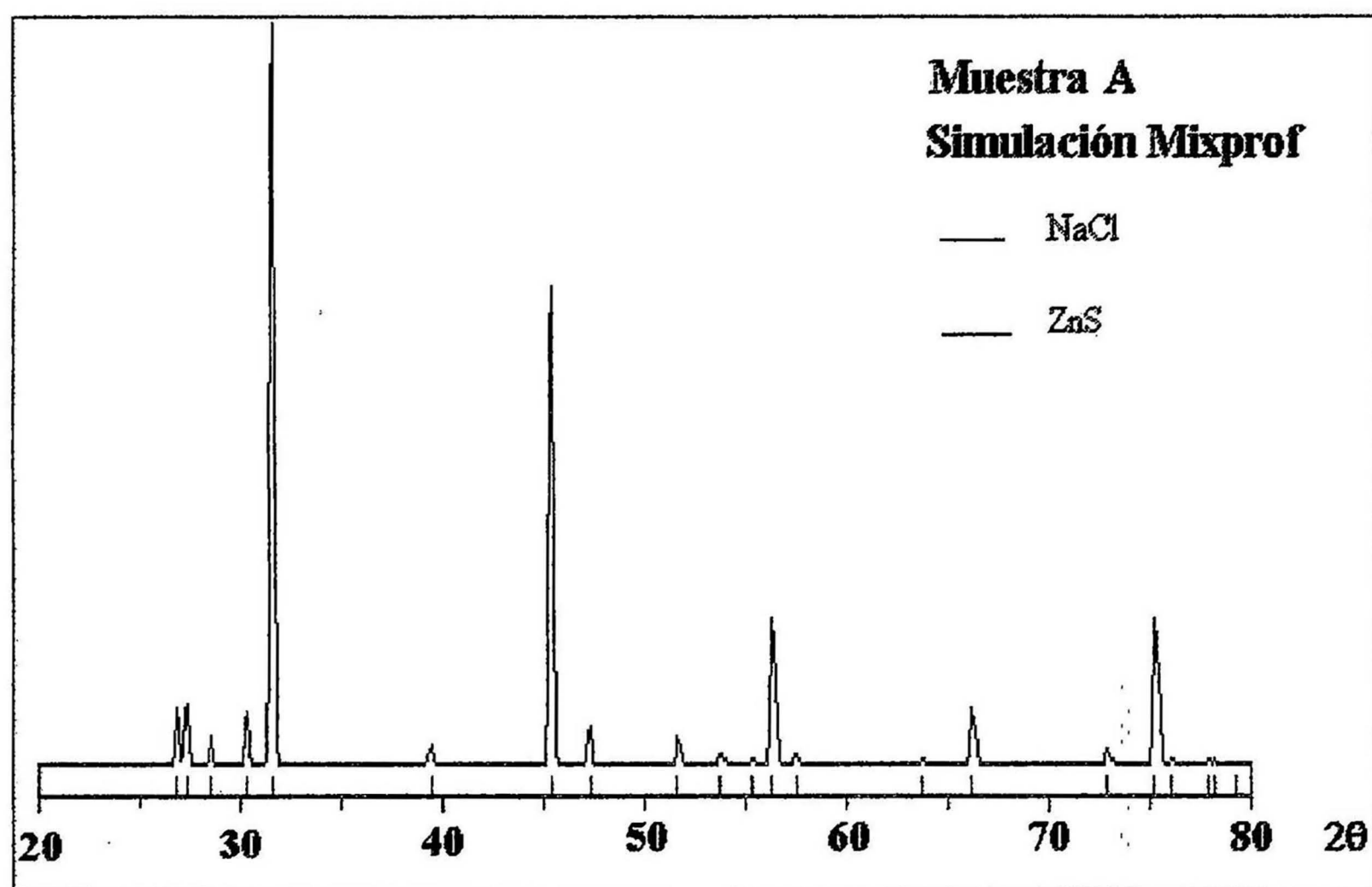


Fig. 4.1 Comparación de la Simulación con Mixprof y el difractograma experimental de la Muestra A

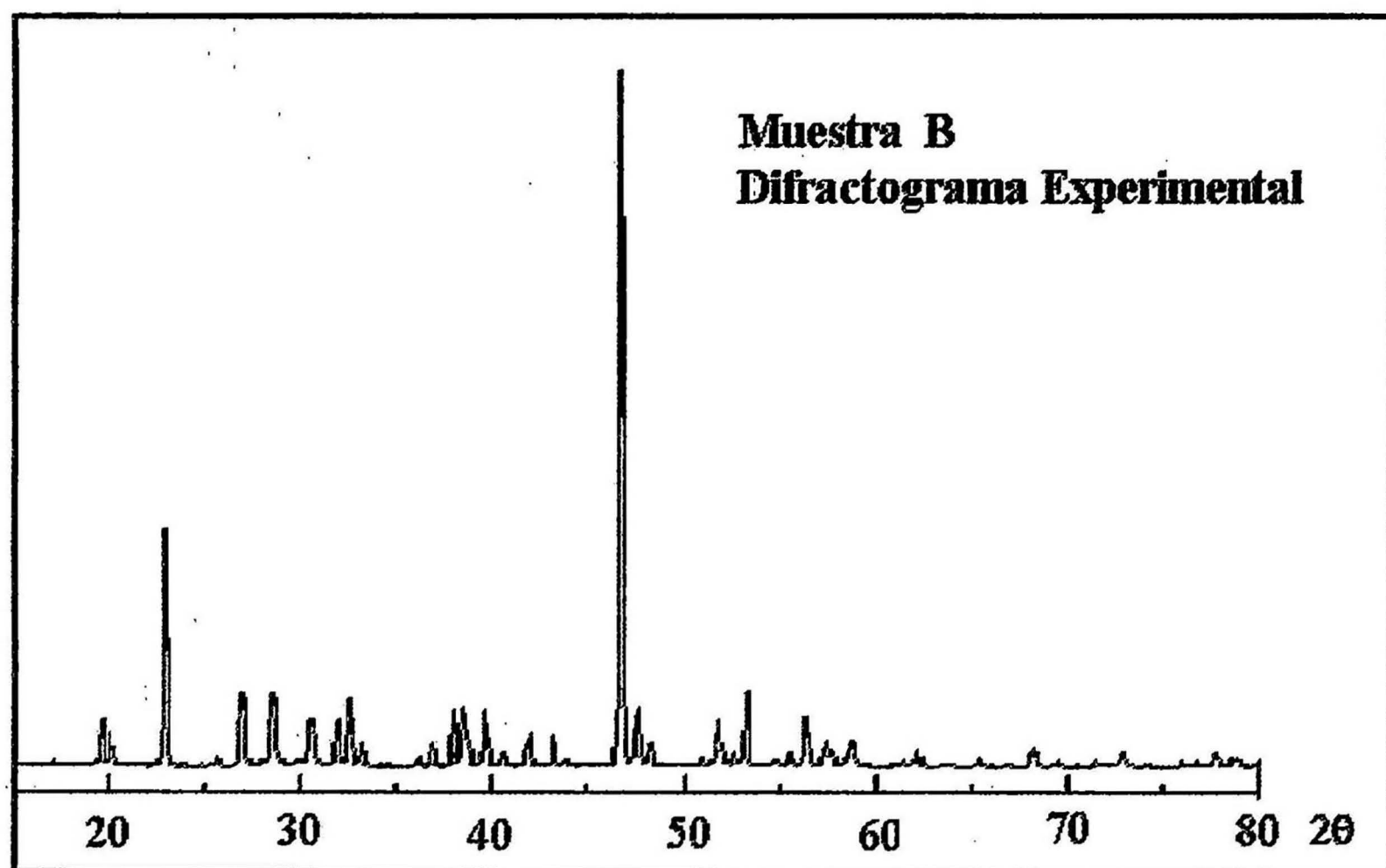
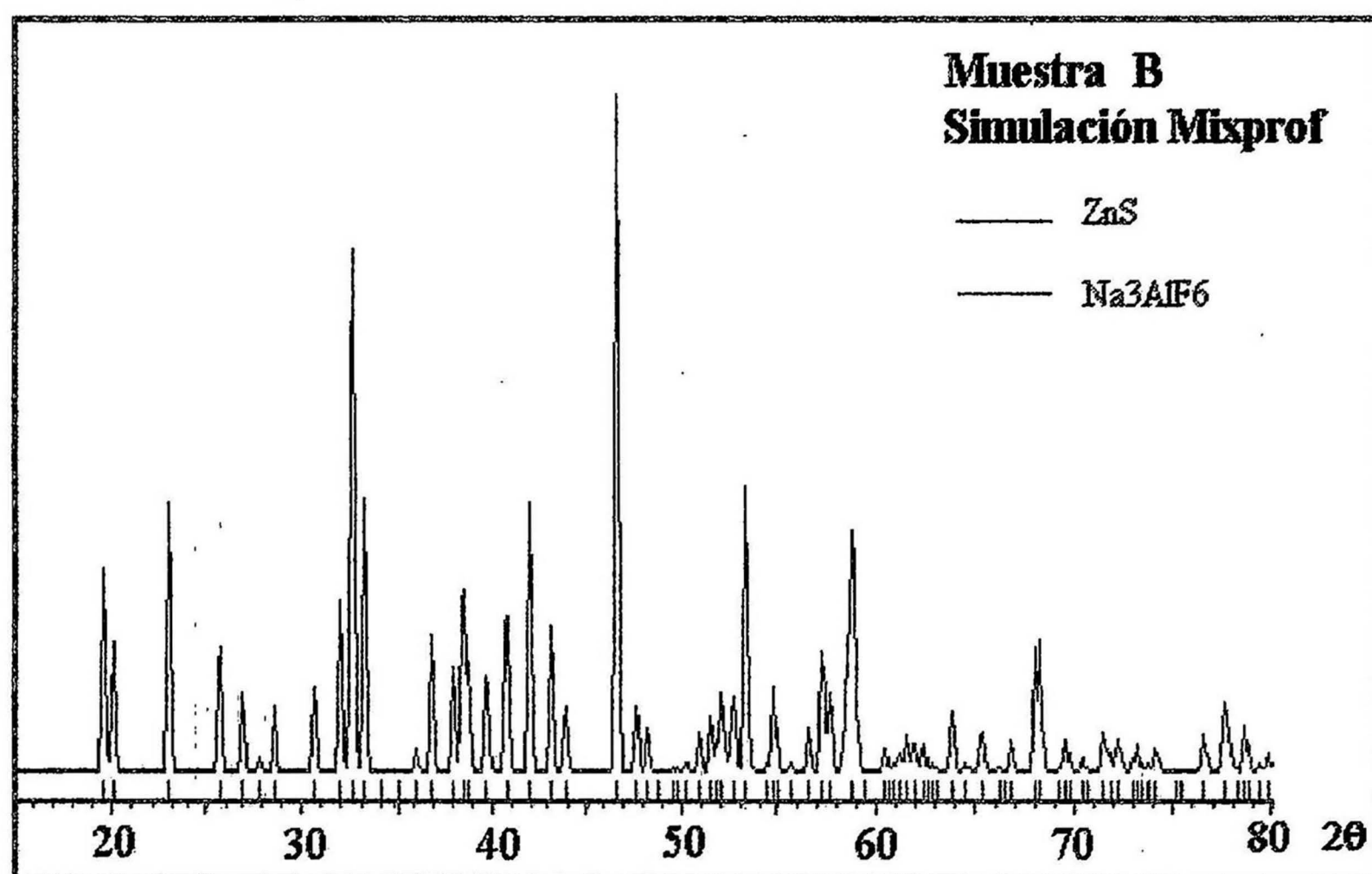


Fig. 4.2 Comparación de la Simulación Mixprof y el Difractograma Experimental B

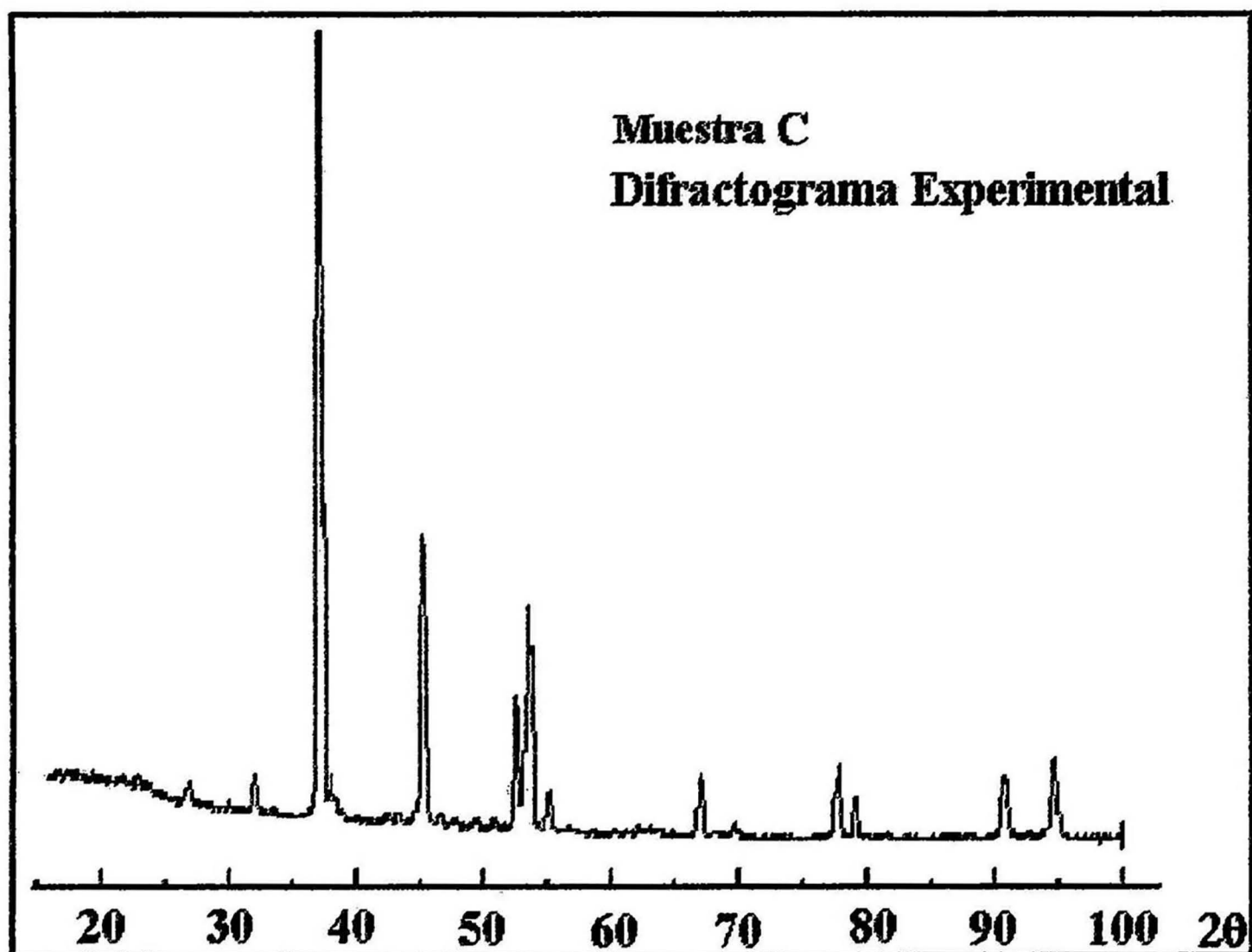
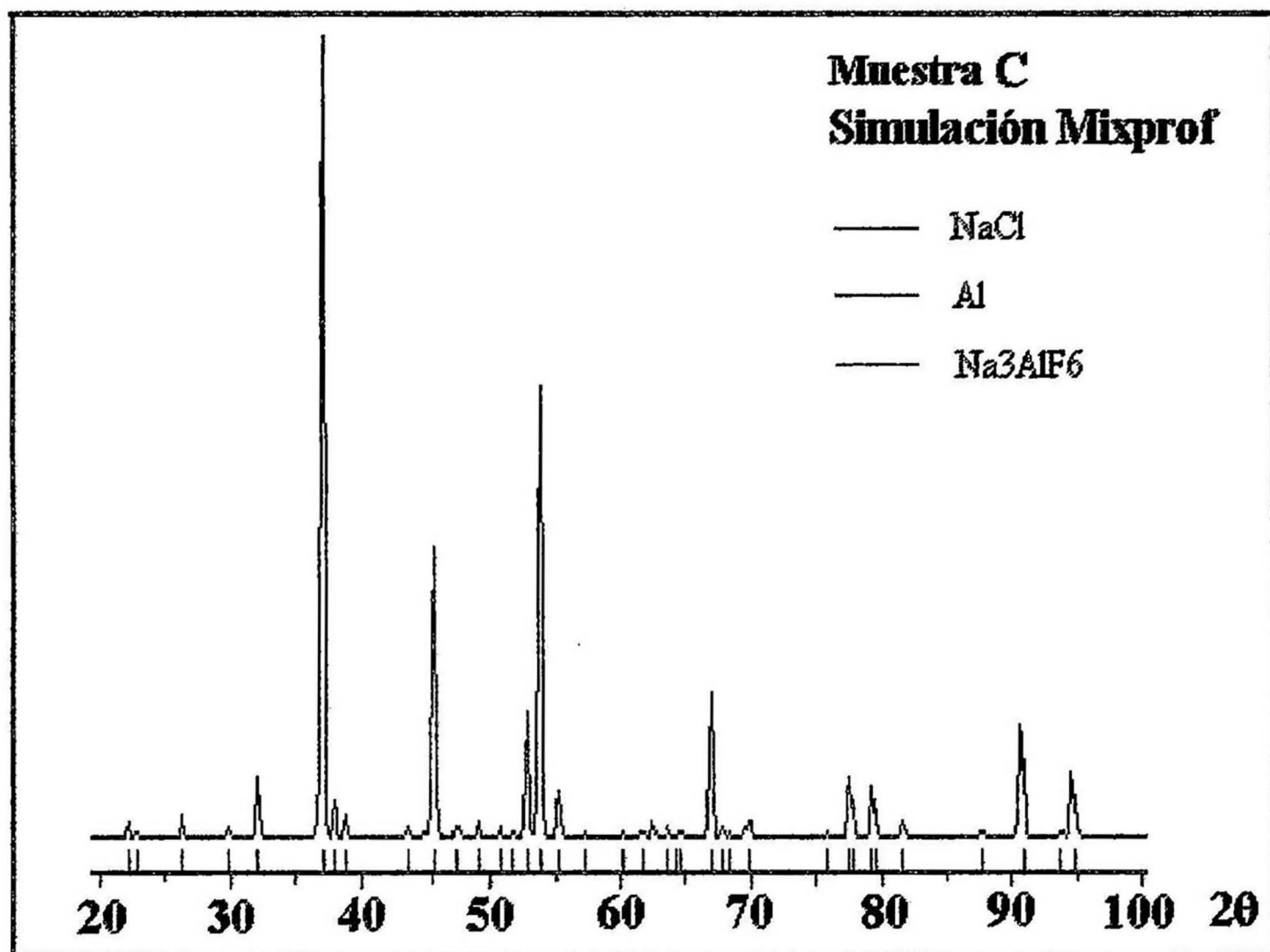


Fig. 4.3 Comparación de la Simulación Mixprof y el Difractograma Experimental C

Tabla 4.6 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones del programa Mixprof para el difractograma A.

Difractograma A				Simulación Mixprof			
Pico	2θ(°)	d(Å)	Ir(u.a)	2θ(°)	d(Å)	Ir(u.a)	Fase
1	26.8	3.32	8	27.01	3.30	8	Z
2	27.3	3.27	1	27.43	3.25	8	N
3	28.4	3.14	7	28.60	3.12	4	Z
4	30.4	2.94	5	30.64	2.92	7	Z
5	31.6	2.83	100	31.80	2.81	100	N
6	39.5	2.28	2	39.75	2.27	2	Z
7	45.4	1.99	15	45.57	1.99	65	N
8	47.4	1.92	6	47.71	1.90	5	Z
9	51.7	1.77	3	51.94	1.76	4	Z
10	53.4	1.71	1	53.98	1.70	1	Z,N
11	55.3	1.66	1	55.63	1.65	1	Z
12	56.3	1.63	9	56.60	1.62	20	N,Z
13	57.5	1.60	1	57.80	1.59	1	Z
14	66.1	1.41	2	66.40	1.41	8	Z,N
15	72.8	1.30	1	73.25	1.29	2	Z,N
16	75.4	1.26	4	75.51	1.26	20	N,Z

NaCl: N

ZnS : Z

Tabla 4.7 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones del programa Mixprof para el difractograma B.

Difractograma B				Simulación Mixprof			
Pico	2θ(°)	d(Å)	Ir	2θ(°)	d(Å)	Ir	Fase
1	19.6	4.52	6	19.53	4.54	30	F
2	20.0	4.43	5	20.05	4.43	19	F
3	22.9	3.88	34	22.83	3.88	40	F
4	25.6	3.48	3	25.64	3.47	19	F
5	26.9	3.31	10	27.01	3.30	11	Z
6	27.77	3.20	<1	27.89	3.19	2	F
7	28.5	3.13	10	28.64	3.11	10	Z
8	30.5	2.92	7	30.64	2.92	13	Z
9	31.9	2.80	7	31.96	2.79	25	F
10	32.6	2.74	10	32.58	2.75	77	F
11	33.2	2.70	3	33.17	2.70	40	F
12	36.2	2.48	1	36.14	2.48	3	F
13	36.9	2.43	3	36.91	2.43	20	F
14	38.0	2.36	8	38.01	2.36	15	F
15	38.5	2.34	8	38.50	2.33	27	F
16	39.7	2.27	8	39.68	2.27	14	Z, F
17	40.6	2.22	2	40.69	2.22	23	F

Continúa

Continuación

Difractograma B				Simulación Mixprof			
Pico	2 θ (°)	d(Å)	Ir	2 θ (°)	d(Å)	Ir	Fase
18	42.0	2.15	5	41.86	2.15	40	F
19	43.2	2.09	4	43.18	2.09	22	F
20	43.9	2.06	2	43.90	2.06	9	F
21	46.7	1.94	100	46.70	1.94	100	F
22	47.5	1.91	9	47.70	1.90	9	Z
23	48.2	1.89	3	48.24	1.88	6	F
24	51.0	1.79	1	50.88	1.79	5	F
25	51.43	1.77	<1	51.43	1.77	8	F
26	51.8	1.76	6	51.98	1.76	11	Z
27	52.7	1.73	1	52.62	1.74	10	F
28	53.3	1.72	11	53.19	1.72	42	F
29	54.82	1.67	<1	54.82	1.67	12	F
30	55.6	1.65	1	55.72	1.65	2	Z
31	56.4	1.63	7	56.60	1.63	6	Z
32	57.4	1.60	4	57.27	1.60	18	Z
33	58.8	1.57	4	58.81	1.56	36	F
34	62.2	1.49	2	63.85	1.45	9	Z
35	65.7	1.42	2	65.35	1.41	2	Z

Na₃AlF₆ : F

Tabla 4.8 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones del programa Mixprof para el difractograma C.

Difractograma C				Simulación Mixprof			
Pico	2θ(°)	d(Å)	Ir	2θ(°)	d(Å)	Ir	Fase
1	22.73	4.54	<1	22.72	4.54	2	F
2	23.40	4.42	<1	23.35	4.42	1	F
3	26.86	3.87	8	26.63	3.88	3	F
4	29.86	3.47	<1	29.87	3.47	1	F
5	32.13	3.22	9	31.97	3.25	9	N
6	37.26	2.81	100	37.15	2.80	100	N
7	38.20	2.73	9	38.03	2.75	7	F
8	38.73	2.70	<1	38.73	2.70	4	F
9	43.15	2.69	1	43.15	2.69	1	F
10	44.52	2.37	1	44.46	2.36	2	F
11	45.26	2.32	38	45.07	2.33	38	A,F
12	46.66	2.26	1	46.40	2.27	2	F
13	47.86	2.21	1	47.61	2.22	2	F
14	49.32	2.14	1	49.11	2.15	2	F
15	50.86	2.08	1	50.58	2.09	2	F
16	51.40	2.06	<1	51.40	2.06	1	F
17	52.73	2.01	18	52.51	2.02	15	A
18	53.46	1.99	30	53.42	1.99	65	N

Continúa

Continuación

Difractograma C				Simulación Mixprof			
Pico	2θ(°)	d(Å)	Ir	2θ(°)	d(Å)	Ir	Fase
19	55.18	1.93	8	54.85	1.94	8	F
20	62.65	1.72	<1	62.65	1.72	1	F
21	63.69	1.69	<1	63.69	1.69	1	N
22	64.73	1.67	<1	64.73	1.67	1	F
23	66.80	1.63	<1	66.80	1.63	1	F
24	67.00	1.62	9	67.03	1.62	17	N
25	67.72	1.60	<1	67.72	1.60	2	F
26	69.80	1.56	3	69.56	1.57	3	N
27	77.70	1.43	10	77.56	1.43	10	A
28	79.20	1.40	7	79.03	1.41	9	F,N
29	81.11	1.38	<1	81.11	1.38	2	F
30	81.35	1.37	<1	81.35	1.37	1	F
31	90.70	1.26	9	90.59	1.26	13	N
32	94.70	1.22	11	94.23	1.22	11	A

Al : A

Na₃AlF₆ : F

NaCl: N

4.3 Aplicación del Método de Patrón Externo.

La determinación cuantitativa de fases por el método de Patrón Externo (Ec.2.16) requiere calcular previamente las intensidades de referencia k_i , dadas por la Ec.(2.22) en función de los factores de escala. Estas intensidades son calculadas a partir de las intensidades integradas de los picos más intensos de cada una de las fases presentes en los diagramas de difracción. A continuación presentamos una descripción del programa elaborado para determinar los valores de los parámetros involucrados en el cálculo de las intensidades de referencia.

4.3.1 Programa para el cálculo de las Intensidades de Referencia.

El programa para el cálculo del Factor de Estructura y otros factores que influyen en la intensidad de las reflexiones fué realizado en Lenguaje Turbo Pascal. El programa usa como datos de entrada el número de átomos, el Símbolo de los elementos, posiciones atómicas, los parámetros de red, el sistema cristalino y las reflexiones permitidas, entre otros [3,11,17].

El volumen V de la celda unitaria es calculado usando los parámetros de red, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - introducidos como datos de entrada - a partir de la siguiente relación.

$$V = a.b.c.\sqrt{1 - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}$$

Luego el programa genera los índices de Miller ($h\ k\ l$) según el sistema cristalino, estos índices son seleccionados a partir de las reflexiones permitidas. Los índices de Miller seleccionados son usados para el cálculo de las distancias interplanares d_{hkl} de todas las reflexiones presentes, mediante el siguiente relación:

$$d_{hkl} = V [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2 h l a b^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2 h k a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 k l a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)]^{-1/2}$$

donde V es volumen de la celda unitaria [18].

El Programa usa dos archivos: un archivo que contiene los pesos atómicos (para el calcular la masa (M) de la celda unitaria) y otro con los coeficientes de dispersión atómica (para el cálculo de los factores de dispersión atómica f). El acceso a estos archivos es mediante el símbolo atómico.

Para el cálculo de la densidad , el programa usa la relación:

$$\rho = \frac{M}{NV}$$

donde

ρ :densidad en gr/cm^3

M :masa de la celda unitaria en unidades de masa atómica

V :volumen en cm^3

N : número de Avogrado.

Así también el programa calcula los factores de dispersión para cada átomo y reflexión ($h k l$) mediante la siguiente relación :

$$f = a_1 e^{-m b_1} + a_2 e^{-m b_2} + a_4 e^{-m b_4} + a_5 e^{-m b_5} + c$$

donde

$$m = \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 ;$$

$a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3, a_4, b_4, c$ son los coeficientes de dispersión atómico almacenados en un archivo [3].

Con los factores de dispersión atómica y con las posiciones atómicas el programa calcula el Factor de Estructura para cada reflexión (h k l) mediante la Ec(1,4).

Otro de los factores calculados por el programa son el factor de Lorentz-Polarización Ec(1.7) y el Factor de Multiplicidad; el cálculo de este último se realiza usando las condiciones mostradas en el Apéndice.

Los valores generados por el programa para los diferentes parámetros son mostrados en las Tablas 4.9 y 4.10; los valores calculados para k_i también son mostrados. Los parámetros para el Corundum (Tabla 4.11) fueron obtenidos de la literatura [7].

Tabla 4.9 Parámetros usados para el cálculo de k_i de las fases correspondientes a los difractogramas A y B.

Fase	F_T	ρ (gr/cm ³)	L_p	p	V (Å ³)	K_i
Na₃AlF₆	96.51	2.96	10.19	2	235.27	0.36
ZnS	38.26	4.12	33.80	6	78.41	3.63
NaCl	85.33	2.18	23.87	6	178.26	4.72

Tabla 4.10 Parámetros usados para el cálculo de k_i de las fases correspondientes al difractograma C.

Fase	F_T	ρ (gr/cm ³)	L_p	p	V (Å ³)	K_i
Na ₃ AlF ₆	96.51	2.96	7.10	2	235.27	0.25
Al	35.53	2.69	11.10	8	66.38	2.91
NaCl	85.33	2.18	17.10	6	178.26	3.32

Tabla 4.11 Parámetros del Corundum para el cálculo de k_i .

Patrón Externo	μ (cm ⁻¹)	ρ (gr/cm ³)	γ
Al ₂ O ₃ (Corundum)	124.9	3.987	0.518×10^{-3}

Reemplazando estos datos en la Ec.2.16 obtenemos las concentraciones de cada una de las fases, las cuales mostramos en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Concentraciones de las fases presentes en cada difractograma, calculadas por el método de Patrón Externo

Difractograma	Fase	Picos Seleccionados			k_i	Concentraciones Xi (%)
		2 θ	(hkl)	I(u.a)		
A	NaCl	31.80	(200)	41626	4.72	85.82
	ZnS	27.01	(100)	5288	3.63	14.18
B	Na ₃ AlF ₆	46.70	(004)	32162	0.36	98.60
	ZnS	27.01	(100)	4604	3.63	1.40
C	Na ₃ AlF ₆	54.85	(004)	6913	0.25	45.08
	Al	45.07	(111)	2989	2.91	18.14
	NaCl	37.15	(200)	638	3.32	36.78

4.4 Aplicación del Programa Rietveld.

En esta Sección mostramos la determinación cualitativa y cuantitativa de las fases contenidas en las muestras A y C, aplicando programas de computación basados en el Método Rietveld. Los Programas usados corresponden a las versiones DBWS (1992) y DBWS-9411 (1995). Los datos de entrada son del tipo de los usados en el programa Mixprof (Tabla 4.5); en la Tabla 4.13 incluimos las posiciones atómicas para cada una de las fases. Estos valores luego son refinados por el programa por iteraciones múltiples.

Tabla 4.13 Datos de entrada usados por el programa DBWS y DBWS-9411

Fase	Posiciones Atómicas.			
	(x	y	z)	
NaCl	Na	0.0	0.0	0.0
	Cl	0.5	0.5	0.5
ZnS	Zn	0.333	0.666	0.0
	S	0.333	0.666	0.375
Na ₃ AlF ₆	Na	0.0	0.0	0.5
	Na	0.5	-0.055	0.24
	Al	0.0	0.0	0.0
	F	0.065	0.06	0.22
	F	-0.29	0.16	0.03
	F	0.15	0.25	-0.06
Al	Al	0.0	0.0	0.0

A modo de ilustración seguidamente mostramos la dispersión de los diversos parámetros en el archivo de "entrada de datos" usado por el programa Rietveld para el caso de una de las muestras investigadas.

Una descripción de estos parámetros es presentado en el manual del programa [14]. Luego de un prolongado y minucioso proceso de evaluación, obtuvimos los resultados cualitativos que mostramos en la Figs. 4.4-4.7 para ambas muestras A y C, y con ambas versiones. Para la simulación del perfil de difracción fué usada la función Pseudo-Voight (combinación de las funciones Lorenciana y Gausiana) en el caso del difractograma A y una Gausiana en el caso del difractograma C. Puede notarse que las fluctuaciones en el gráfico de diferencias entre los valores experimentales y simulados son pequeñas, lo que demuestra la buena calidad de estos resultados. Así también observamos que estos resultados son superiores a los obtenidos con el programa Mixprof, confirmando la alta eficiencia del método Rietveld.

Sin embargo, estos resultados no tendrían validez si no fuesen generados por valores coherentes desde el punto de vista físico y estructural. En este sentido debe tenerse buen criterio al variar los múltiples parámetros que refina el programa. Teniendo en cuenta este aspecto se hizo un acompañamiento cuidadoso tanto del perfil de difracción simulado como del refinamiento de los valores.

En lo que se refiere al cálculo de las concentraciones de las fases, hacemos notar que la versión DBWS (1992) del Programa Rietveld proporciona los factores de escala (S), los cuales, junto con los parámetros refinados de la Tabla 4.14 permiten calcular las concentraciones aplicando la Ec.(2.23); mientras tanto, la versión DBWS-9411, más desarrollada, proporciona directamente estas concentraciones. Los resultados son mostrados en la Tabla 4.15 para ambas versiones. Aquí también hacemos una comparación con los resultados obtenidos con el método de Patrón Externo.

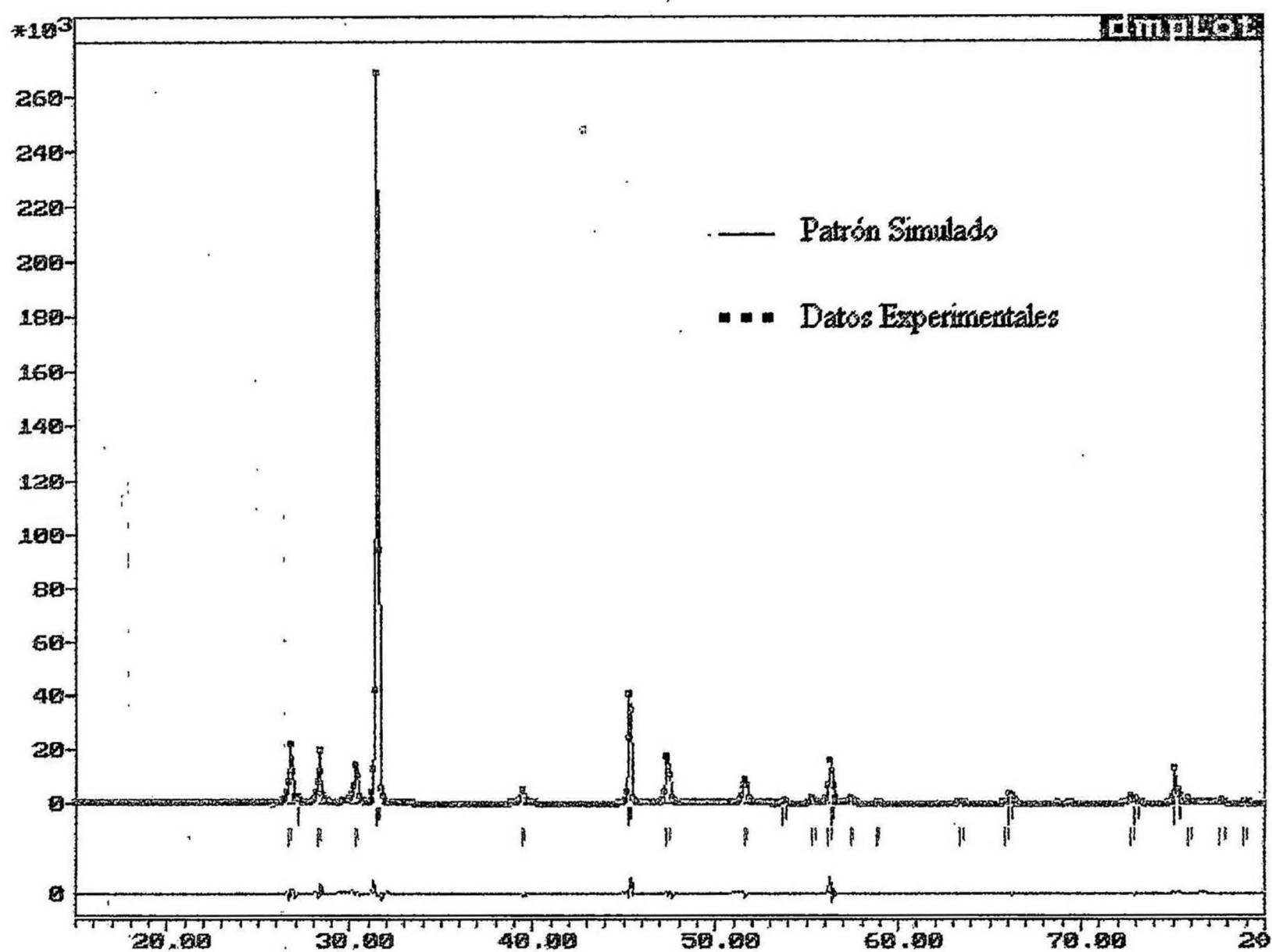


Fig. 4.4 Simulación con el Programa DBWS (1992) Rietveld del Difractograma A

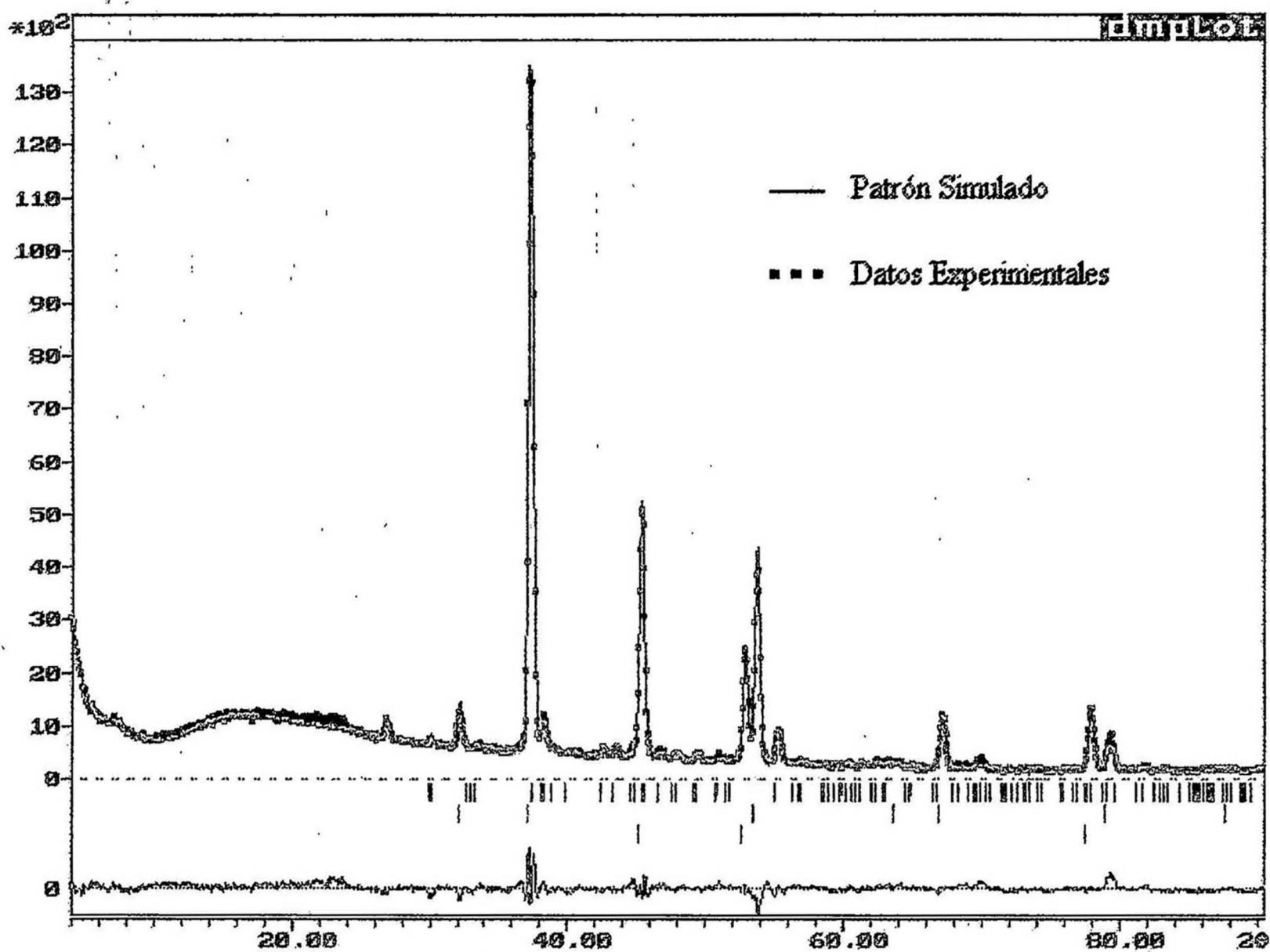


Fig. 4.5 Simulación con el Programa DBWS (1992) Rietveld del Difractograma C

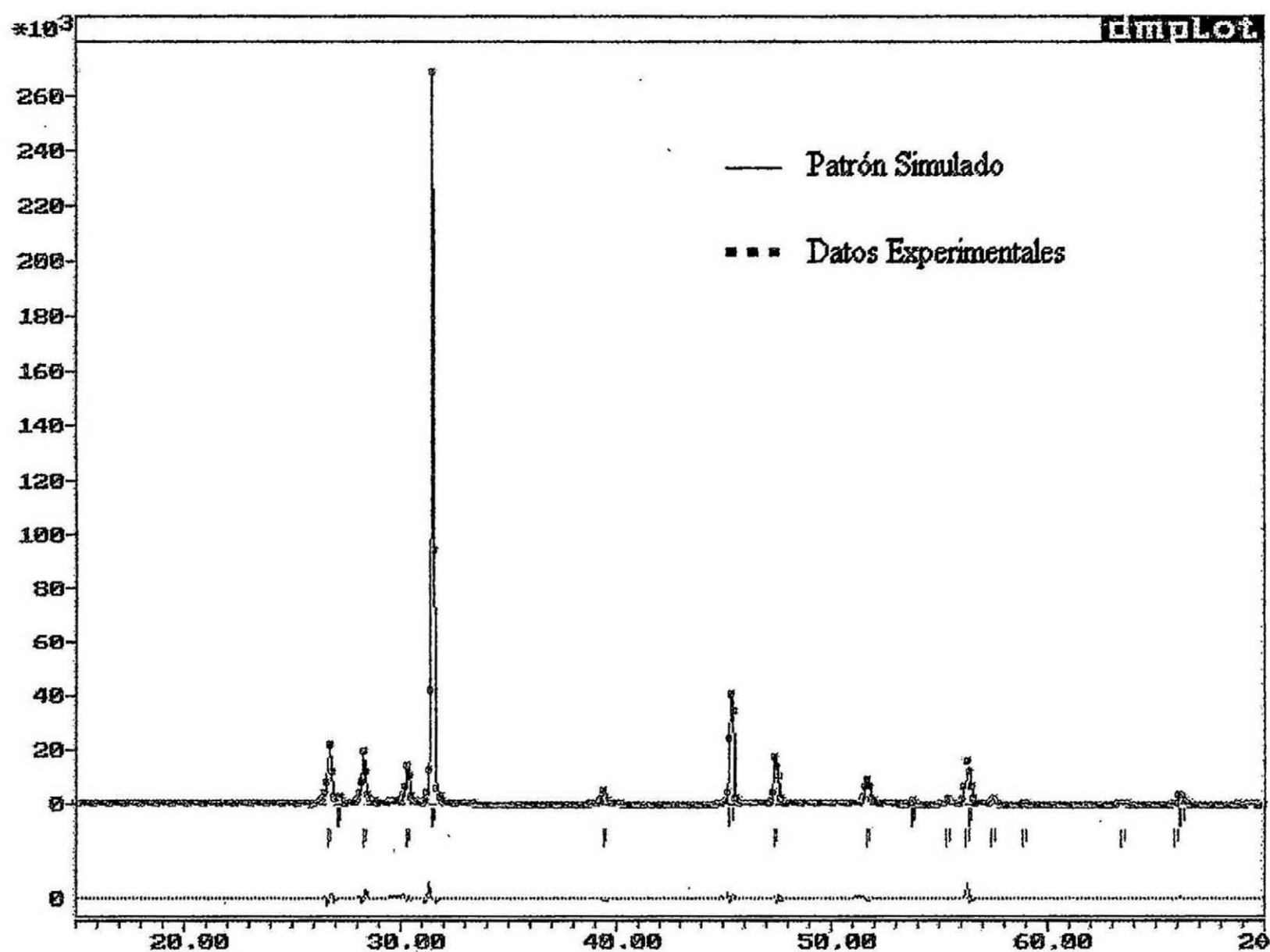


Fig.4.6 Simulación con el Programa DBWS-9411 Rietveld del Difractograma A

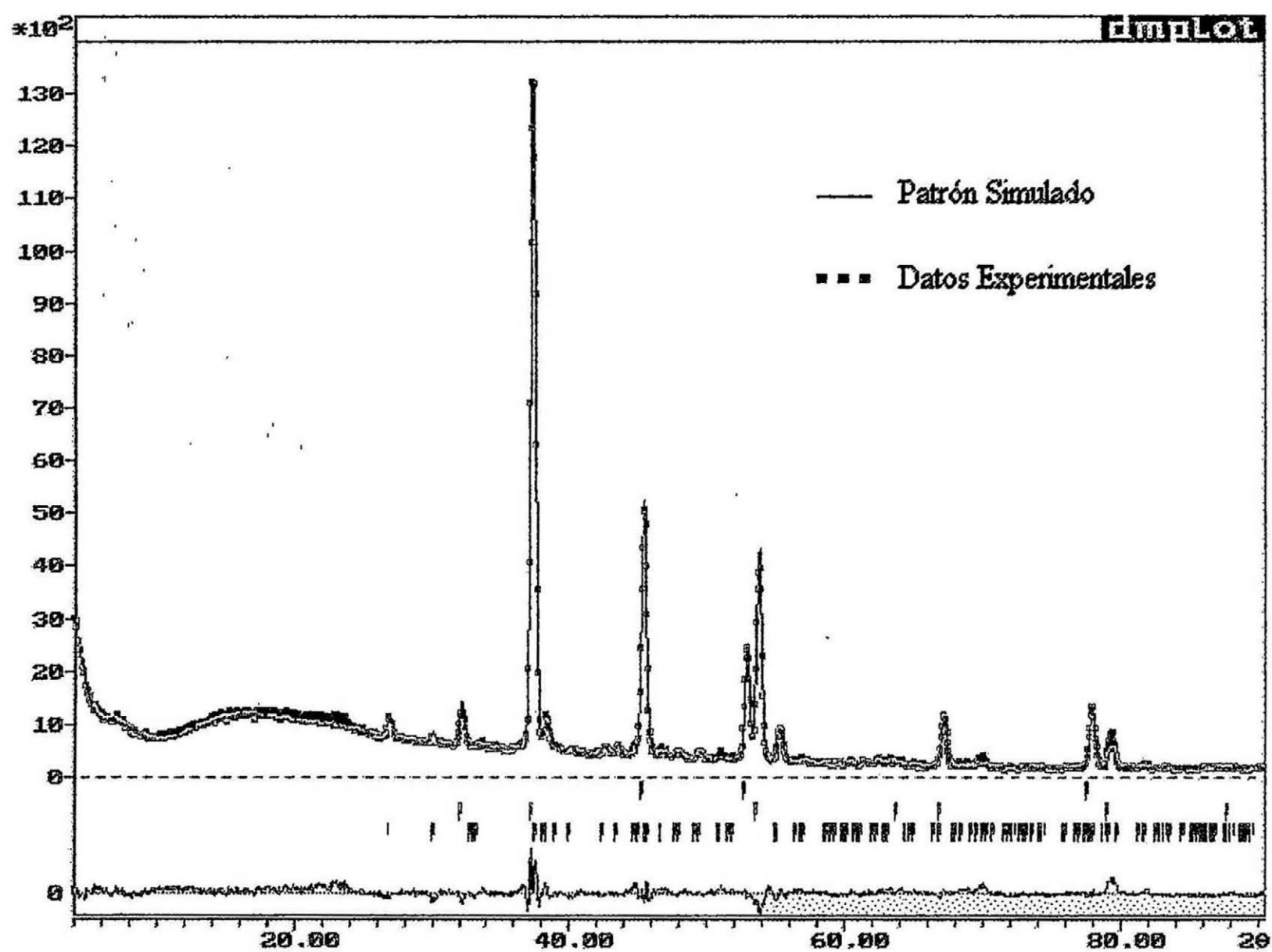


Fig. 4.7 Simulación con el Programa DBWS-9411 Rietveld del Difractograma C

Tabla 4.14 Parámetros para la determinación de las concentraciones (X%) de las fases identificadas en las muestras A y C.

Difractograma	Fase	M(u.m.a.)	S	Z	V (Å ³)	X%
A	NaCl	58.44	0.509×10^{-1}	4	177.62	86.06
	ZnS	97.43	0.224×10^{-1}	2	78.42	13.94
C	Na ₃ AlF ₆	209.86	0.635×10^{-2}	2	233.57	46.60
	Al	26.98	0.2941×10^{-2}	4	65.96	15.66
	NaCl	58.44	0.121×10^{-1}	4	178.25	37.74

Tabla 4.15 Comparación de las concentraciones calculadas por el método de Patrón Externo y el método Rietveld.

Difractograma	Fase	Método	Método Rietveld	
		Patrón Externo X%	DBWS(1992) X%	DBWS9411 X%
A	NaCl	85.82	86.06	86.42
	ZnS	14.18	13.94	13.58
C	Na ₃ AlF ₆	45.08	46.60	46.60
	Al	18.14	15.66	15.66
	NaCl	36.78	37.74	37.74

Podemos observar que las concentraciones calculadas por ambos métodos no tienen una diferencia mayor de 1% para la muestra A y de 2.5% para la muestra C, mayor en este último caso por tener más fases, lo que involucra un mayor número de parámetros a ser refinados por el programa Rietveld. No obstante, estos valores no muestran una discrepancia significativa para nuestro caso, por lo que podemos afirmar que tanto la determinación cualitativa como la cuantitativa es satisfactoria.

CONCLUSIONES

La identificación de muestras monofásicas puede ser realizada sin mucha dificultad con la búsqueda en los archivos ASTM, aplicando el método Hanawalt. Las dificultades surgen cuando se trata de muestras multifásicas, en cuyo caso los métodos computacionales son sumamente útiles, como fué mostrado en este trabajo. En el presente trabajo para realizar el análisis cuantitativo de la fases presentes en las muestras, es necesario haber identificado todas las fases.

De la evaluación de nuestros resultados podemos extraer las siguientes conclusiones generales :

1. El análisis por Difracción de Rayos-X y la aplicación de los métodos propuestos determinaron la presencia de las fases NaCl, ZnS, Al y Na_3AlF_6 en las muestras investigadas.
2. El cálculo de las concentraciones fué realizada por el Método de Patrón Externo (MPE) y el programa Rietveld en sus dos versiones (DBWS, DBWS-9411), obteniendo los siguientes resultados :

Muestra A: NaCl [85.82 (MPE), 86.06 (DBWS), 86.42 (DBWS-9411)] %

ZnS [14.18 (MPE), 13.94 (DBWS), 13.58 (DBWS-9411)] %

Muestra B: Na_3AlF_6 [98.60 % (MPE)]

ZnS [1.40 % (MPE)]

Muestra C: Na_3AlF_6 [45.08 (MPE), 46.60 (DBWS), 46.60 (DBWS-9411)] %

Al [18.14 (MPE), 15.66 (DBWS), 15.66 (DBWS-9411)] %

NaCl [36.78 (MPE), 37.74 (DBWS), 37.74 (DBWS-9411)] %

con una diferencia entre los resultados de un método y otro de 1% para la muestra A (dos fases) y 2.5% para la muestra C (tres fases); en este último caso la diferencia se explica por la mayor cantidad de parámetros involucrados en el refinamiento con el programa Rietveld.

3. Los métodos computacionales resultaron ser instrumentos muy importantes en este proceso de determinación, en particular el programa Rietveld mostró alta eficiencia por el proceso de refinamiento de la estructura cristalina que ejecuta sobre los parámetros experimentales, encontrándose coherencia entre los resultados cualitativos y cuantitativos.
4. No obstante los métodos usados aquí ser independientes unos de otros, la secuencia de su aplicación presentada en este trabajo sugiere una metodología para abordar problemas de determinación cualitativa y cuantitativa de muestras multifásicas.

Con perspectiva a mejorar los alcances de este trabajo, proponemos un análisis más depurado del perfil de difracción experimental, considerando los efectos de la orientación preferencial y de la superposición de los picos de difracción que influyen en la intensidad de las reflexiones, comúnmente presentes en difractogramas de este tipo.

Los resultados que aquí presentamos son parte del esfuerzo del *Grupo de Difracción de Rayos-X* de esta Facultad; tales resultados fueron incluidos en un trabajo sometido al XXI Encuentro Nacional de Física de la Materia Condensada (1998) realizado en Brasil, que no obstante haber sido aceptado por la Comisión Organizadora de este evento, no fué posible su presentación por no contar con el apoyo necesario.

Apéndice

Factores de Multiplicidad para el Método de Polvo

Cúbico	hkl	hhl	0kl	0kk	hhh	00l	
	48	24	24	12	8	6	
Hexagonal	hkl	hhl	0kl	hk0	hh0	0k0	00l
Rhombohedral	24	12	12	12	6	6	2
Tetragonal	hkl	hhl	0kl	hk0	hh0	0k0	00l
	16	8	8	8	4	4	2
Orthorhombico	hkl	0kl	h0l	hk0	h00	0k0	00l
	8	4	4	4	2	2	2
Monoclínico	hkl	h0l	0k0				
	4	2	2				
Triclínico	hkl						
	2						

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Celdas unitarias ortorrómbicas .

Figura 1.2 Difracción de los planos (001) de las redes ortorrómbicas.

Figura 1.3 Factor de Lorentz-Polarización $L_p \cdot 2\theta$.

Figura 3.1 Difractograma Experimental A.

Figura 3.2 Difractograma Experimental B.

Figura 3.3 Difractograma Experimental C.

Figura 4.1 Comparación de la Simulación con Mixprof y el Difractograma Experimental A.

Figura 4.2 Comparación de la Simulación Mixprof y el Difractograma Experimental B.

Figura 4.3 Comparación de la Simulación Mixprof y el Difractograma Experimental C.

Figura 4.4 Simulación con el Programa DBWS(1992) Rietveld del Difractograma A.

Figura 4.5 Simulación con el programa DBWS(1992) Rietveld del Difractograma C.

Figura 4.6 Simulación con el Programa DBWS-9411 Rietveld del Difractograma A.

Figura 4.7 Simulación con el Programa DBWS-9411 Rietveld del Difractograma C.

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Reflexiones presentes en el difractograma A con sus posiciones angulares, distancias interplanares e intensidades relativas.

Tabla 3.2 Reflexiones presentes en el difractograma B con sus posiciones angulares, distancias interplanares e intensidades relativas.

Tabla 3.3 Reflexiones presentes en el difractograma C con sus posiciones angulares, distancias interplanares e intensidades relativas.

Tabla 4.1 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma A con los datos de la ASTM del (ZnS).

Tabla 4.2 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma A con los datos de la ASTM del (NaCl).

Tabla 4.3 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma B con los datos de la ASTM del (Na_3AlF_6).

Tabla 4.4 Comparación de las reflexiones de una de la fases del Difractograma C con los datos de la ASTM del (Al).

Tabla 4.5 Datos usados por el programa Mixprof para simular perfiles de difracción de las fases involucradas en cada uno de los Difractogramas A, B y C.

Tabla 4.6 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones con el programa Mixprof para el difractograma A.

Tabla 4.7 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones con el programa Mixprof para el difractograma B.

Tabla 4.8 Comparación de los datos experimentales con los resultados de las simulaciones con el programa Mixprof para el difractograma C.

Tabla 4.9 Parámetros usados para el calculo de k_i de las diferentes fases correspondientes a los difractogramas A y B .

Tabla 4.10 Parámetros usados para el calculo de k_i para las tres fases correspondientes al difractograma C.

Tabla 4.11 Parámetros del Corundum (Patrón Externo) para el calculo de k_i .

Tabla 4.12 Concentraciones de las fases presentes en cada difractograma calculadas por el método de Patrón Externo.

Tabla 4.13 Datos de entrada usados por el programa DBWS y DBWS9411.

Tabla 4.14 Parámetro usados por la Ec.(2.23). para la determinación de las concentraciones (X%) de las fases identificadas en la muestra A y C

Tabla 4.15 Comparación de las concentraciones calculadas por el método analítico (Patrón Externo) y el computacional (Rietveld) los métodos usado .

Bibliografía:

- [1] B.D.Cullity, "Elements of X-Ray Crystallography", Addison Wesley, Reading, Mass., 1969.
- [2] H.P. Klug, L.F.Alexander, "X-Ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" John Wiley and Sons, New York, 1954.
- [3] N.M.F.Henry, K.Lonsdale, Editors, "International Tables for X-Ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham, 1974
- [4] X-Ray Powder Data File, Publicado por American Society for Testing and Materials (ASTM), 1960.
- [5] E.L. Zeballos Velásquez, Métodos de Análise de fases cristalinas por Difração de Raios X, Tesis de Maestría, UNICAMP, Brasil (1990).
- [6] INDEX (Inorganic) to the Powder Diffraction File , Publicado por ASTM 1966.
- [7] Frank H Chung,, Quatitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures, I Matrix - Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis J,Appl Cryst. 7:519 (1974).
- [8] Frank H Chung,, Quatitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures, I I. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of mixtures, J,Appl Cryst. 7:526 (1974).

- [9] J.Hasek. X-ray and Neutrón Structure Analysis in Materials Science
- [10] C. R. Hubbrand , E.H. Evans and D.K.Smith,. The Refernce Intensity, I/I_c , for Computer Simulated Powder Patterns, J. Appl. Cryst.9:169.
- [11] Ralph W.G.Wychoff, Crystal Structures, Vol I,II
- [12] The Rietveld Method , Edited by, R. A. Young, 1995 .
- [13] R.A Young, Using the Rietveld Method AT RSS-92, School de Physics Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1992.
- [14] R.A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C.O. Paiva Santos, Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Difraccion Patterns, whit a 'PC'.
- [15] Cornelius S. Hurlbut, JR., Cornelis Klein., Manual de Mineralogía de Dana ,1986.
- [16] I.V.Azaroff, "Elements of X-Ray X Crystallography", McGraw Hill, New York, 1968
- [17] Martin J. Buerger, Contemporary Crystallography, 1970.
- [18] Donald E. Sands, Introducción a la cristalografía